سلسلة : البيـــــئة و التـــلوث
العدد (٤)

سلـــوك الملوثـــات
فى
التـــربــة

دكتور

السيد أحمد الخطيب

Ph. D. University of W. Virginia (USA)
أستاذ علوم الأراضى و المياة - كلية الزراعة - جامعة الإسكندرية
و الحائز على
جائزة الدولة التشجيعية فى العلوم الزراعية عام ١٩٩٣
و نوط الإمتياز من الطبقة الأولى

٢٠٠٤

المكتبة المصرية
للطباعة والنشر والتوزيع
٣ ش أحمد ذو الفقار - لوران الإسكندرية
تليفاكس : ٠٠٢/٠٣/٥٨٤٠٢٩٨
محمول : ٠١٢٤٦٨٦٠٤٩

بسم الله الرحمن الرحيم

" ظهر الفساد فى البر والبحر بما كسبت أيدى الناس ليذيقهم بعض الذى عملوا لعلهم يرجعون ".

الروم (٤١)

صدق الله العظيم

مقدمة

التلوث البيئي يمثل أحد المشكلات الهامة التي تواجه البشرية في عصرنا الحاضر نتيجة للنشاط الإنساني المتزايد في كافه مجالات الحياة . ولأن التلوث البيئي له أبعاد خطيرة على صحة الإنسان فإن قضيه التلوث أصبحت تمثل أولوية من أولويات العصر وستظل من أهم الموضوعات التي تشغل فكر العالم في القرن الواحد والعشرون .

ولكي تستعرض معا سلم تصاعد المشاكل البيئية والتلوث فأننا محتاجون بداية إلى توضيح الإطار الذي تنشا فيه هذه المشاكل على مختلف المستويات البيئية وبتعبير أدق على المحيط الحيوي مائة وهواؤه وأرضه . ولقد عرف العالم الروسى فرنادسكى vernadsky المحيط الحيوي بأنه ذلك الحيز على كوكب الأرض الذي توجد فيه الحياة بمختلف أنواعها بصورة طبيعية ويشمل الطبقات السفلي من الغلاف الجوى وسطح الأرض من أعلى إلى أسفل وما يشتمله من جبال وسهول ووديان وتحت سطح الأرض والمحيط المائي بأنهاره وبحيراته وبحارة ومحيطاته فالمحيط الحيوي إذن هو مصدر كل المدخلات التي نحتاج إليها والمصب التي تنتهي إليها كل المخرجات الناجمة عن العمل على تدبير احتياجاتنا . ويحتوى المحيط الحيوي على وحدات كل وحدة تمثل نظام بيئى يحتوى على الكائنات الحيه وعناصر غير حيه والطاقة . يجمع بين هذه العناصر جميعا عمليات بيئية وحيوية تنظم العلاقات فيها وتستوفى الترابط بينها في إطار التوازن الذي يحفظ للنظام البيئي صحته . ويمكن للنظام البيئي أن يستوعب كميات معينة من المخلفات دون أن يتدهور حالة لذلك علينا عدم تجاوز قدرة النظام البيئي على هضم المخلفات التي نقذف بها فيه حتى لا

يتلوث تلوثاً يضر بالإنسان والحيوان على حد سواء.

نص ميثاق اليونسكو الذي صنع في أعقاب الحرب العالمية الثانية بـأن " الحرب تبدأ في عقول الناس" وبالتبعية وبالقدر نفسة فإن الحرص على سلامة البيئة والوعى بمقتضيات هذه السلامة يبدآن في عقول الناس . لذلك فإن رفع المستوى التعليمي والثقافي وتنمية الوعي البيئي للأفراد هي مسئوليه جماعية يتطلب الاقتناع التام بمسئولية الأفراد تجاه البيئة وحرصهم على سلامتها وصحتها .

وواقع مشكلة التلوث البيئي – كما نراها – يتمثل في أن قسما كبيراً من سكان الدول النامية لا يزال بعيداً كل البعد عن قضايا البيئة وللأسف الشديد فإن هذا القسم يشمل الأفراد الذين يسيئون إلى البيئة في جزيئات حياتهم اليومية وكذلك المسئولون اللامبالين بمراعاة الاعتبارات البيئية في أعمال الأجهزة والمؤسسات التي يرعونها .

من أجل ذلك أيها القارئ الكريم فلقد قام الكاتب بإصدار سلسلة " البيئة والتلوث" بهدف تنمية الوعي البيئي لدى الأفراد في مجتمعنا واجتذاب القراء للتعاطف والاهتمام بقضايا البيئة والمشاركة في الحفاظ عليها وأيضا سحب الأفراد من مساحة اللامبالين بالبيئة إلى جيش الداعين إلى صوبها .

ويتناول الكتاب الرابع فى هذه السلسلة المعلومات الهامة عن سلوك الملوثات فى التربة ويشتمل على ثلاثة فصول يتناول الفصل الأول التقسيم الكيميائى للملوثات العضوية وسلوك الملوثات العضوية فى التربة أما الفصل الثانى العناصر الصغرى والسامة من حيث صلاحيتها وحركتها وسلوكها فى

التربة بينما يتعرض الفصل الثالث إلى سلوك النيتروجين فى التربة وتأثير تلوث التربة بالنيتروجين على البيئة والصحة والغذاء .

أسال الله أن يتحقق الهدف المنشود من تأليف هذا الكتاب وأن يجد منه القراء على اختلاف اهتماماتهم العون والفائدة .

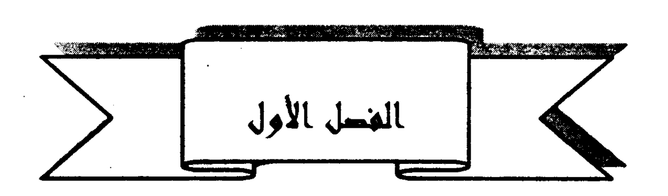
والله ولى التوفيق ،،،

أ.د السيد أحمد الخطيب

الإسكندرية ٢٠٠٤



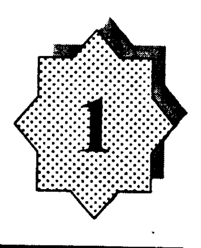
المحتويات



سلوك الملوثات العضويه فى التربه

- التقسيم الكيميائى للملوثات العضويه
- طبيعة الإدمصاص الكيميائى والفيزيائى
- معادلات الإدمصاص
- سلوك إدمصاص الجزيئات العضويه المتأينه
- تحلل المركبات العضويه فى التربه





سلوك الملوثات العضوية فى التربة

تعتبر التربة مرشح كيميائى وبيولوجى تقلل من مخاطر المواد الكيميائيـــة العضوية على البيئة وعلى ذلك فإن التربة تعتبر خط الدفاع الأول ضد تسـرب هذه المواد الضارة إلى الماء الأرضى والغلاف الحيوى حيث تعمل التربه على الحد من حركة المواد الكيميائية العضوية وذلك عن طريق الإدمصاص والتحلل الكيميائى والبيولوجى . وتبعا لذلك فإن أساس التنبؤ بسلوك الملوثات العضويـة فى التربة وتقييم مخاطر واحتمالات تلوث الماء الأرضى بهذه الملوثات يجـب أن ينبع من فهم طبيعة وحدود عمليتـــى الإدمصـــاص والتحلـل البيولوجـى والكيميائى . ولذلك فإن هذا الفصـــل سـوف يتنــاول عمليــة الإدمصـــاص واستخدامها لشرح سلوك الجزيئات العضوية على سطوح المعـــادن والدبـــال. أيضا سوف يتم تناول الميكانيكيات غير البيولوجية التى يتم عن طريقها تحلـــل الجزيئات العضوية .

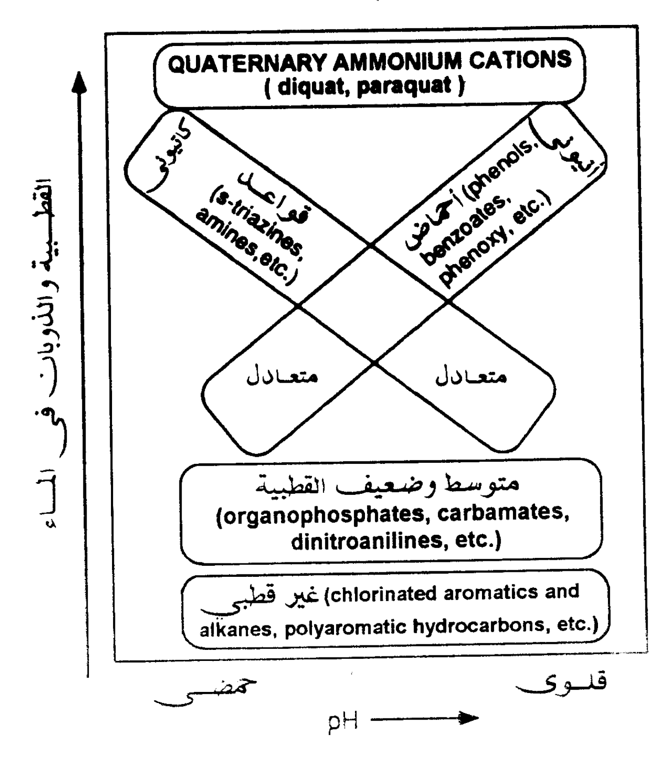
(أ) التقسيم الكيميائى للمبيدات والملوثات العضوية الأخرى :

بوجه عام فإن عمليتى الإدمصاص والتحرر للملوثات العضوية فى التربـة تتأثر بدرجة كبيرة بالخواص الكيميائية للجزيئات العضوية وأيضـــا خـواص السطوح للتربة .

والخواص الكيميائية للجزيئات العضوية تشمل :

- التعرف على المجاميع الفعالة فى الجزىء العضوى .
- حموضة أو قاعدية المجاميع الفعالة .
- حجم وشكل الجزىء العضوى .
- قطبية وشحنة الجزىء العضوية .

والخواص السابقة هى التى تحدد درجة ذوبان الجزىء العضوى فى المـاء وبالتالى تحدد درجة إدمصاصه على سطوح معادن التربة . وكذلك فإن كلا من القطبية والشحنة تعتبران خاصيتان هامتان يمكن استخدامهما بدرجـة كبيرة لتقسيم المواد العضوية شكل (1-1) .



شكل (1-1) : تقسيم المركبات العضوية تبعا للقطبية و الشحنة

(ب) طبيعة الإدمصاص الكيميائى والفيزيائى :

يتوقف قوة أو ضعف إدمصاص الجزيئات العضوية على السطوح المعدنية والعضوية للأراضى على مدى تفاعل الجزيئات العضوية مع السطوح . ويعتبر التفاعل القوى دليل على الإدمصاص الكيميائى Chemisportion وفيه يتكـــون رابطة الكتروستاتيكيه بين الجزىء والسطح . بينما الإدمصاص الضعيف يعتبر دلاله على الإدمصاص الفيزيائى حيث تكون الرابطة بين الســطح والجــزىء العضوية رابطة ضعيفة (< 10 k cal/mole) . ويوضح الجـــدول رقـــم (1-1) خواص كلا من الإدمصاص الطبيعى والفيزيائى .

جدول (1-1) : خواص الإدمصاص الفيزيائى والكيميائى

الخاصيــة	فيزيائى	كيميائى
حرارة الإدمصاص	< 10 k cal/mole	> 20 k cal/mole
مدى حرارة الإدمصاص	فقط تحت درجة غليان الجزىء المدمص	يحدث عند درجات حرارة عالية أو منخفضة
ميل منحنى الإدمصاص	كبير عند التركيزات العالية	صغير عند التركيزات العالية
طاقة الإدمصاص	ضعيفــة	عاليــة
عدد طبقات الجزيئات المدمصه	متعـــددة	طبقة واحدة
درجة الاعتماد على خواص سطح الإدمصاص	قليلـــة	كبيـــرة
درجة الاعتماد على خواص الجزىء المدمص	كبيـــرة	كبيـــرة

يتم التعبير عن الإدمصاص عن طريق منحنيات الإدمصـــاص adsorption isothermالتى تصف العلاقة بين تركيز المادة المدمصه عند الاتزان وكميـــة المادة المدمصه على السطح عند درجة حرارة ثابتة وشكل المنحنى الناتج قـــد يعطى فكرة عن التفاعل بين المادة المدمصه وسطح التفاعل وتنقسم منحنيـــات الإدمصاص إلى أربعة أنواع شكل (1-2) هى :

١. النوع L :

وهذا النوع غالبا ما يعكس التجاذب القوى بين المادة المدمصـــــه وســطح الإدمصاص وعادة ما يعد دليلا على الإدمصاص الكيميائى .

٢. النوع S :

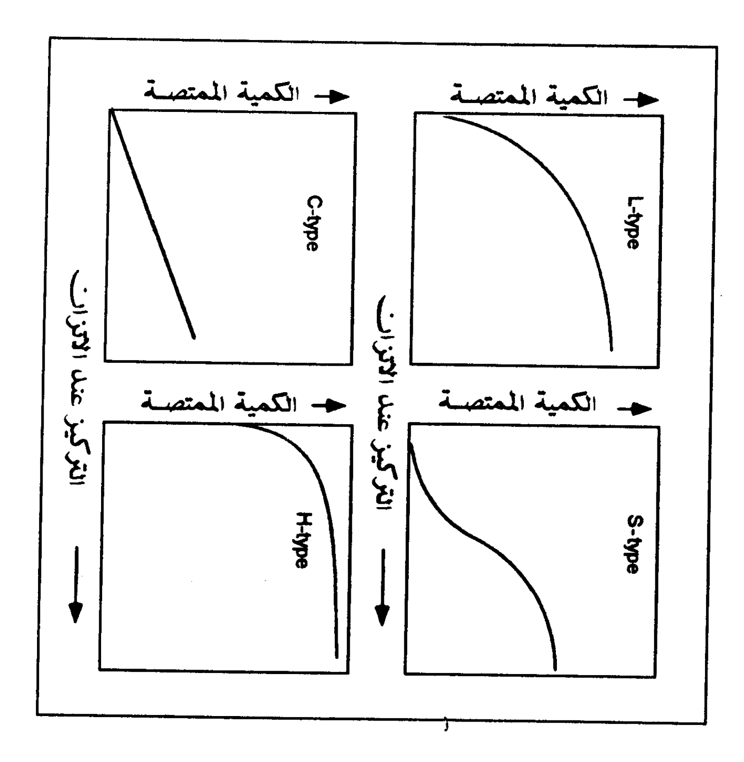
هذا النوع الذى ينتج اذا ما كان التجاذب بين الجزيئات المدمصه أقوى مـن التجاذب بين المادة المدمصه وسطح الإدمصاص وفـــى هــذه الحالـــة يحــدث إدمصاص للمادة على السطح على شكل مجموعـــات Clusters وذلــك نتيجـــة لارتباط الجزيئات بعضها بقوة أكبر من إرتباطها بالسطح .

٣. النوع C :

وفى هذا النوع تتوزع المادة المدمصه بين سطح الإدمصـــاص والمحلــول وحيث أن الكثير من الجزيئات العضوية غير القطبية يحدث لها إدمصاص على سطح التربة عند تركيزات منخفضة فإن هذا النوع (C) غالبـــا مـــا يســتخدم لوصف إدمصاص الملوثات العضوية .

٤. النوع H :

وهو يدل على التجاذب القوى جدا (إدمصـــــاص كيميـــائى) بيـــن ســطح الإدمصاص والمادة المدمصه وهذا النوع نادرا ما يستخدم لوصف إدمصـــــاص الملوثات العضوية حيث أن عدد قليل جدا من الملوثات يكون روابط أيونيـــه أو تعاونيه قوية مع غرويات التربة و يجب الا يتغيب عن الأذهان أن منحنيــــات الإدمصاص ما هى إلا وصف لعملية الإدمصاص ولا تثبت تـــأكيدا ميكانيكيــة الإدمصاص لذلك فإن تطابق النتائج لمنحنى معين لا يدل على الميكانيكية وإنما يدل على حدوث عملية الإدمصاص .



شكل (2-1) : أنواع منحنيات الإدمصاص

(ج) معادلات الإدمصاص :

١. الاشتقاق الكيناتيكى لمعادلة لانجموير

أى نموذج كيميائى واقعى لعملية الإدمصاص يجب أن يكون قادرا على التنبؤ بمعادلة يمكنها وصف عملية الإدمصاص وصفا دقيقا . وفى سنة 1918 قام العالم Langmuir بعمل نموذج كيناتيكى للإدمصاص لوصف إدمصاص الغازات على السطوح المتجانسة . وأفترض لانجموير التالى :

١. أن سطح الإدمصاص يحتوى على عدد محدد من مواقـــع الإدمصـــاص المتشابهة (S) .

٢. عدد من هذه المواقع S_A تم إحلالها بواسطة الجزيئات المدمصه وبالتـــالى فإن عدد المواقع الخالية تصبح

$$S_0 = S - S_A$$

٣. معدل تبخر الجزيئات من السطح تتناسب مع S_A وذلك لأن الجزيئات تم إدمصاصها على مواقع متشابهة بنفس القوة ولذلك فإن كل جزىء لـــــه نفس الفرصة للتحرر والانطلاق من السطح فى خلال فترة زمنيـــة مـــا وهذا يعنى رياضيا ما يلى :

$$k_1 - S_A = \text{معدل التحرر} \quad \text{--------} \quad (1)$$

حيث k_1 هو ثابت معدل التفاعل .

من الناحية الأخرى فإن معدل إدمصاص الجزيئات على السطح يتناسب مع عدد المواقع الخالية (S_0) وضغط الغاز للمادة المدمصه (P) وهذا يعنى رياضيا أن :

$$k_2\, PS_0 = \text{معدل الإدمصاص} \quad \text{--------} \quad (2)$$

ولما كان ضغط الغاز يعتبر مقياسا لعدد مرات تصـــادم الجزيئـــات علـــى السطح لكل وحدة مساحة سطح فإن معدل الإدمصاص يجب أن يزيـــد زيـــادة خطية Linearly بزيادة الضغط وعند الأتـــــزان يتســـاوى كـــلا مـــن معـــدل الإدمصاص ومعدل التحرر أى أن :

$$k_1\, S_A = k_2\, PS_0 = k_2\, P\,(S - S_A) \quad \text{--------} \quad (3)$$

واذا أعتبرنا أن θ تساوى نسبة المواقع المحتله إلى المواقع الكلية فإن :

$$\theta = S_A / S$$

وفي هذه الحالة يمكن التعبير عن المعادله (3) كما يلى : ـــ

$$k_1 S_A = k_2 P (S - S_A)$$

$$S_A = \frac{k_2}{k_1} P \ (S - S_A)$$

وحيث أن

$$b = \frac{k_2}{k_1}$$

$$S_A = bP (S - S_A)$$

$$S_A = bPS - bPS_A$$

$$S_A + bPS_A = bPS$$

$$\frac{S_A}{S} = \frac{bP}{(1 + bP)}$$

$$\theta = \frac{bP}{(1 + bP)} \ \text{--------} \ (4)$$

وهذه تعتبر معادله لانجموير الشهيرة التى تصـف الجـزء مـن السـطح المغطى بطبقة أحاديه من المادة المدمصه (θ) كداله للضغط الجزئى (P) للمـاده المدمصه .

٢. معادلة لانجموير الخطيه :

يوضح الشكل رقم (3-1) الصورة العامه لمنحنى لانجموير (المعادلـه 4) وذلك بالنسبة لقيم مختلفة من b (ثابت قوة الارتباط) . وهذا الثابت يعتبر دالـه

لطاقة الارتباط bonding Encrgy Q كما يلى :

$$b = b_0\, e^{Q/RT} \quad \text{--------(5)}$$

حيث :

R = ثابت الغازات ، b_0 = ثابت المادة المدمصه عند درجـــة حـــرارة معينـــة
ويمكن الحصول على معادلة لانجموير الخطيه إذا تم إحلال V/Vm بـــدلا
من θ فى المعادله رقم 4 حيث :

V_m = الحجم الأعظم من الغاز الذى يدمص لكل وحدة وزن من المادة الماصـــه
(تمثل طبقة واحدة من الجزيئات المدمصه بحيث تمتلىء جميع مواقـــع
الإدمصاص) .

V = حجم الغاز المدمص لكل وحدة وزن من المادة الماصه عنـــد ضغـــط P
(تقاس عند 298k ١ ضغط جوى) .

وبذلك تصبح المعادله 4 كما يلى :

$$V = \frac{V_m \quad bP}{1 + bP} \quad \text{- - - - - - - - - - -} \quad (6)$$

وبوضعها فى شكل خط مستقيم تصبح المعادله السابقة

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bVm} + \frac{P}{Vm}$$

وباعتبار P/V هو المحور الصادى ، P المحور السينى والتوقيع ينتج خـــط
مستقيم كما هو موضح فى الشكل (3) ومن هذا الخط يمكن حساب قيم b ، Vm
من ميل الخط المستقيم (1/Vm) وتقاطع الخط المستقيم مع المحـــور الصـــادى
(1/bVm) .

وبوجه عام فإن مساحة السطح للمواد الصلبه يمكن تقديرها عـــن طريـــق تقدير Vm ثم حساب السطح النوعى باستخدام المعادله التالية .

$$A = \left(\frac{Vm}{V_0}\right) N_0 a^{\circ} \text{ - - - - - - - - - (7)}$$

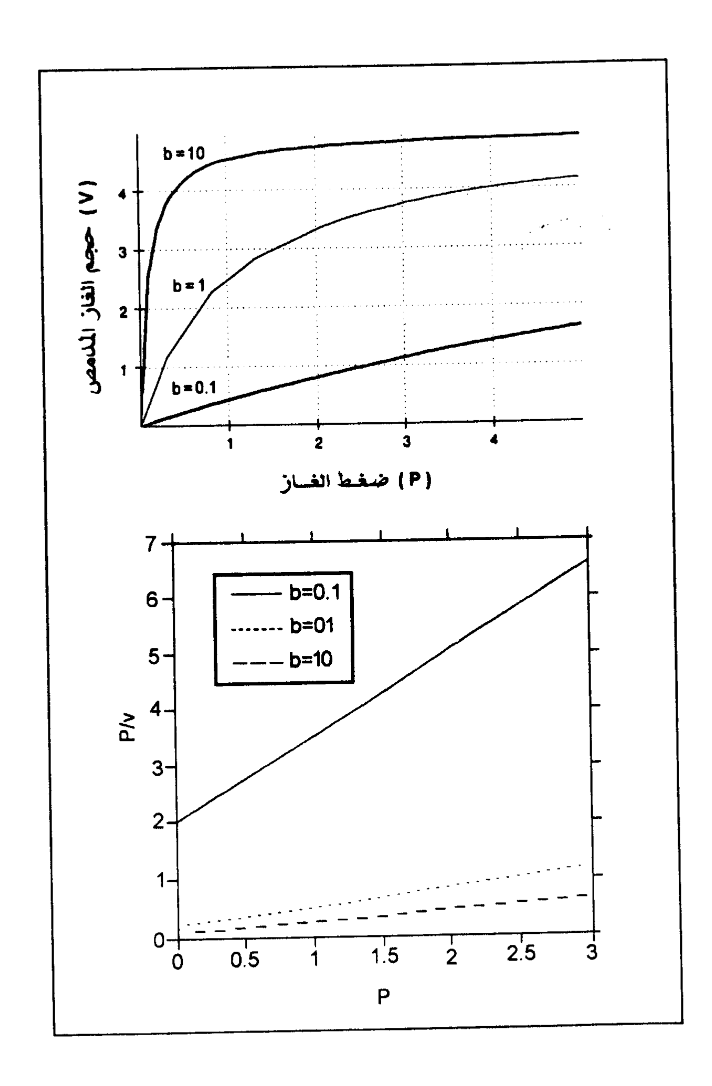
حيث :

A = مساحة السطح النوعى للماده الصلبه (m^2/g)

a = مساحة أحد مواقع الإدمصاص التى يجب حسابها بطريقة ما (تتوقف على ابعاد ذرات الماده المدمصه ، بافتراض أن الغازات تدمص مكونه طبقـــة واحدة متراصه).

V_0 = حجم ١ مول من الغاز المدمص (22.4 liters at 273 K).

N_0 = عدد افوجادروا



شكل (3-1) : منحنى الإدمصاص للانجموير

٣. معادلة Brunauer, Emmett, Teller وقياس مساحة السطح :

كما ذكر سابقا فإن معادلة لانجموير تصف الإدمصاص الكيمـــائى وصفـــا جيدا وذلك لأن تكوين الرابطة الكيمائية على سطح الذرات يؤدى وبـــالضرورة إلى تكوين طبقة إدمصاص واحدة فقط ولذلك فإن هذه المعادلة لا يمكنها وصف الإمضاص الفيزيائى ففى حالة الإدمصاص الفيزيائى يمكن أن يدمص اكثر من طبقة وذلك نتيجة لصغر الطاقة التى يتطلبها هذا النـــوع مـــن الإدمصـــاص . ويوضح الشكل (1-4) الإدمصاص الفيزيائى ويلاحظ تكون طبقة ثانية وذلك قبل إكتمال الطبقة الأولى ويعبر الشكل (4B) عن منحنى الإدمصـــــاص الفيزيـــائى **ويمكن وصف الإدمصاص الفيزيائى متعدد الطبقات بواســطة معادلـــة (BET)** Brunauer, Emmett, Teller .

$$\frac{V}{Vm}=\frac{C(P/P_0)}{(1-P/P_0)\ [1+(C-1)P/P_0]}--------(8)$$

حيث :

P/P_0 = الضغط الجزئى للغاز المدمص

C = ثابت

V_m = حجم الغاز المدمص على طبقة واحدة

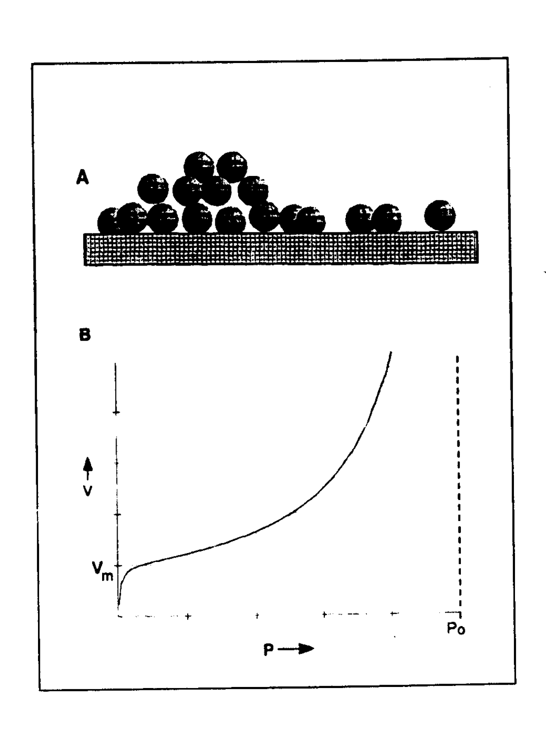
وبتحويل المعادلة إلى صورة خط مستقيم تصبح :

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)}=\frac{1}{CVm}+\frac{(C-1)(P/P_0)}{CVm}--------(9)$$

وبذلك فإن توقيع $(P/P_0)/[V(1-P/P_0)]$ ضد P/P_0 ينتج خط مستقيم ومنـــه يمكن الحصول على قيم C ، V_m من الميل وتقاطع الخط المستقيم مع المحـــور الصادى .

ويستخدم الإدمصاص الفيزيائى لغاز النيتروجين على السطوح عند درجـــة

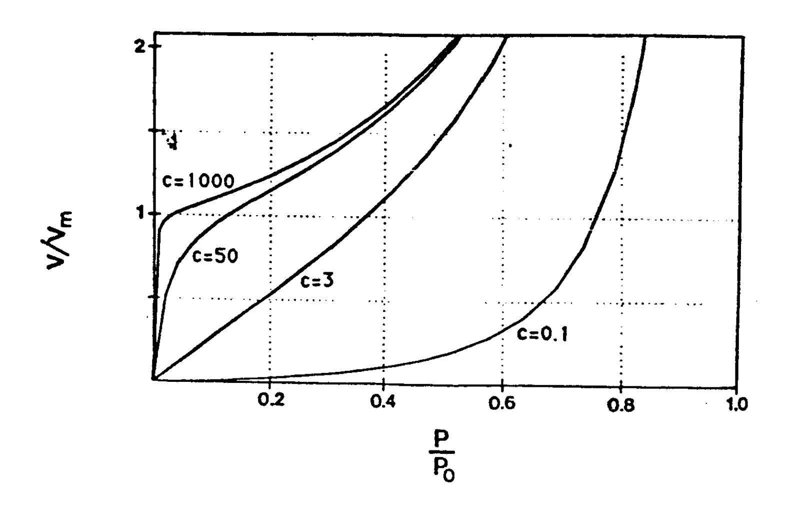
77 Kelvin كطريقة قياسية لتقدير مساحة السطح وقيم N_2 المدمـــص عنـــد ضغط جزئى فى المدى $P/P_0 = 0.05\text{-}3$ يمكن التعويض عنها فى المعادلـة (8) . ثم بعد ذلك يمكن حساب Vm ثم تقدير مساحة السطح النوعى باستخدام المعادلة (7) باعتبار أن قيمة $a = 16.2A^2$ وذلك لغاز النتروجين .



شكل (1-4) : رسم تخطيطى يوضح الإدمصاص متعدد الطبقات على علـــى السـطح (A) ومنحنى BET للإدمصاص (B) P = ضغط الغاز عند الاتزان مـــع الجـزء الصلب ، P_0 ضغط الغاز اللازم للتشبع عند درجة حرارة التجربة .

ويعتبر الثابت (C) لمعادلة BET حساس جدا لطاقـــة الارتبـــاط الخاصـــة بالطبقة الأحادية الأولى (Q_1) بالمقارنة لطاقة ارتباط الطبقات الأخرى(Q_2, Q_3 ...., Q_n) فإذا كانت c كبيرة جدا بمعنى أن Q_n ......, $Q_1 >> Q_2, Q_3$ فـإن معادلة BET تختزل إلى معادلة لانجموير ولذلك فإنه ينظر إلــى الإدمصـــاص الذى تنطبق عليه معادلة لانجموير على أنه حاله خاصة من الإدمصاص الــذى تنطبّق عليه معادلة BET .

أما اذا كانت C صغيرة ($Q_1 \approx Q_2, Q_3$ ...... Qn) فينتج عن ذلك إدمصاص من النوع S ويتوقف شكل منحنى BET على قيم C التى قد تتراوح بيـن 0.1 ، 1000 كما هو موضح بالشكل رقم (1-5) .



شكل (1-5) : يتوقف شكل منحنى معادلة BET على قيم C

وتعتبر معادلة BET مفيده فى وصف إدمصاص بخار الماء على الأتربـــه والطين كما أنها قد تنطبق على إدمصاص الأبخره العضويه (مثـــل المبيـــدات المتطايره) على الأتربه الجافه والطين .

مثال :

تم قياس إدمصاص غاز النيتروجين على عينه جافه من أكسيد المنجنــــيز تزن 0..2144g عند ضغط جزئى لغاز النيتروجين مقـداره 0.294, 0.196, 0.098 وكانت الحجوم المدمصه عند الضغوط الثلاثه على التوالــــى هـــى 2.22 ml, 1.904, 1.550 وذلك على درجة حـــرارة 747 mm Hg, 22°C ضغط جوى. إحسب السطح النوعى لهذا المعدن مقدار بالمتر الربع لكـــل جرام .

الحل :

معادلة الغاز التى تسمح بتحويل حجم الغاز إلى molar

$$n\ (\text{moles of } N_2) = \frac{PV}{RT} ----------(10)$$

حيث :

P = الضغط (وحدات جو) = $\frac{747}{760} = 0.983$ atm

V = حجم الغاز (cm^3)

R = ثابت الغاز $82.054\ cm^3$ atm/deg-mole

T = درجة الحرارة $(273+22) = 295$ K

ويمكن حساب النيتروجين المدمص بواسطة الأكسيد عند ثلاث قيـــم P/P_0 مقدره بالمول من المعادلة (10) وهذه القيم مدونه بالجدول التالـــى في العمـــود : (X moles)

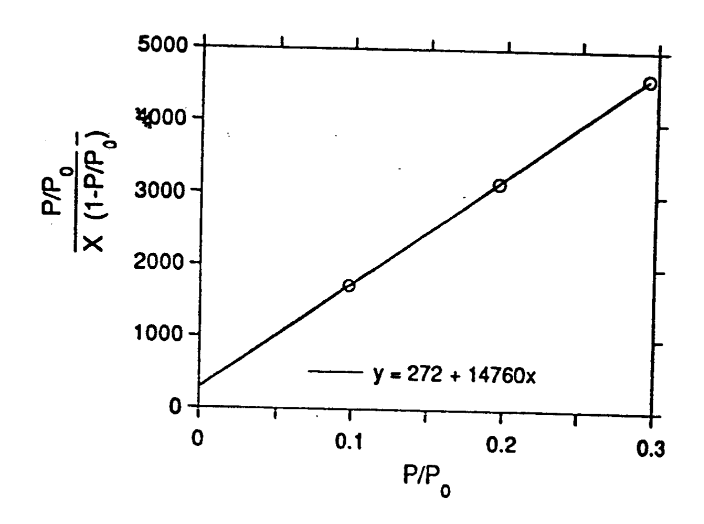
P / P_0	V (ml)	X (moles)	$(P/P_0) / [\times(1-P/P_0)]$
0.098	1.550	6.295×10^{-5}	1726
0.196	1.904	7.733×10^{-5}	3152
0.294	2.220	9.015×10^{-5}	4619

ولما كان الوزن الجزيئى الجرامى للنيتروجين (N_2) = 28 فيتم ضرب قيم X فى 28 للحصول على جرامات الغاز المدمص .

وبتوقيع قيم $P/P_0, (P/P_0) / [X (1-P/P_0)]$ على رسم بيانى نحصل على خط مستقيم ويتم حساب ميله وكذلك التقاطع كما يلى :

$$\text{Slope (S)} = (C-1) / C X_m$$
$$\text{Intercept (I)} = 1/C X_m$$

حيث X_m هى عبارة عن كمية الغاز (N_2) المدمص على السطح ويوضح الشكل رقم (6-1) معادلة الخط المستقيم .



شكل (6-1) : معادلة الخط المستقيم لقيم الإدمصاص (N_2) تبعا لمعادلة BET

وبحساب الميل ، الجزء المقطوع من المحور الرأسى كانت القيم كما يلى :

$$\text{Slope} = 14{,}760$$

$$\text{Intercept} = 272$$

$$S + I = \frac{C-1}{CX_m} + \frac{1}{CX_m} = \frac{1}{X_m}$$

$$14760 + 272 = 15032 = 1/X_m$$

$$X_m = 6.65 \times 10^{-5} \text{ moles of } N_2$$

وحيث أن مساحة موقع الإدمصـــــاص (a) = 16.2 A° بالنســبة لجــزىء النيتروجين (N_2) وعلى ذلك فإن أمول N_2 يمكن تغطيته

$$16.2 \times N_o = 16.2 \times 6.023 \times 10^{23} = 9.757 \times 10^{24} \quad A^{o2} = 9.757 \times 10^4 \text{ m}^2$$

وبالنسبة لقيم X_m فإن monolayer يمكن أن تغطى سطح مقداره

$$6.65 \times 10^{-5} \text{ moles} \times 9.757 \times 10^4 \text{ m}^2 / \text{mole} = 6.49 \text{ m}^2$$

ولكن هذه الكمية من الغاز (N_2) قد أدمصت على 0.3144 g من الأكســـيد وبذلك يصبح السطح النوعى = $6.49 \text{ m}^2 / 0.31449 = 20.6 \text{ m}^2/\text{g}$

٤. إدمصاص المواد العضوية من المحاليل :

إدمصاص المواد العضوية من المحاليل عادة لا يكون إدمصاصـــا متعـــدد الطبقات وذلك نتيجة لميل جزيئات الماء إلى المنافسه الفعالــــه علـــى مواقـــع الإدمصاص خاصة اذا كان الإدمصاص من النوع الفيزيائى . فى هذه الحالـــة تكون معادلة لانجموير اكثر ملائمة لوصف هذا الإدمصاص من معادلة BET . ويتم تحويل معادلة لانجموير الخطيه التى تصف إدمصاص الغازات إلى معادلة

خاصة بالإدمصاص من المحاليل وذلك باحلال تركيز المادة المدمصه بدلا مـن ضغط الغاز P وايضا يتم التعبير كميا عن الجزيئات المدمصه عـن طريـق الوزن χ_A بدلا من الحجم فى الحالة الغازيه . وتصبح معادلة لانجموير الخطية فى هذه الحالة كالآتى :

$$\frac{C_A}{\chi_A} = \frac{1}{b\,\chi_{A(m)}} + \frac{C_A}{\chi_{A(m)}} \qquad \text{--------(11)}$$

حيث :

$\chi_{A(m)}$ = وزن الجزيئات المدمصه على الماده الصلبه .

والمعادله السابقة غالبا ماتصف إدمصـاص الجزيئـات العضويـة علـى الأراضى خاصة اذا كانت ميكانيكية الإدمصاص تشمل عمل رابطة قوية مـع السطح .

فى حالة الإدمصاص الفيزيائى الضعيف من المحاليل كما هو الحـال مـع الجزيئات العضوية غير القطبية ، الجزيئات العضوية ضعيفـة القطبيـة فـإن معادلة B E T تكون ملائمة لوصف هذا النوع من الإدمصـاص وذلـك بعـد تعديلها لتصبح صالحة بالنسبة للمحاليل كما سبق تناوله مع معادلة لانجمويـر وتصبح المعادلة كما يلى :

$$\frac{\chi_A}{\chi_{A(m)}} = cC_A \qquad \text{-----------(12)}$$

حيث :

$\chi_{A(m)}$ = تعرف بأنها مستوى الإدمصاص وحيد الطبقة وليـس الإدمصـاص الأعظم .

وإذا كانت C_A (تركيز الجزيئات العضوية فى المحلول عند الإتزان) أقل بكثير من ذائبية الجزيئات العضوية فى الماء فإن من المتوقع أن يكون التركيز عند سطح الإدمصاص أقل من طبقة واحدة ($\chi_A << \chi_{A(m)}$) .

الخلاصة :

المعادلة رقم (12) تعطى انطباعا بأن الإدمصاص الفيزيائى الضعيف للجزيئات العضوية غير القطبية عند التركيزات المنخفضة على الأراضى يكون خطيا تقريبا وذلك عند توقيع قيم الكمية المدمصه χ_A فى مقابل تركيز المحلول (C_A) .

تأثير درجة الحرارة على الإدمصاص :

يتم وصف تأثير درجة الحرارة على إدمصاص الجزيئات العضوية من المحاليل باستخدام معادلة فانت هوف Van`t Hoff التالية :

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{H^\circ}{RT^2} \qquad --------(13)$$

وعلى ذلك فعند درجتى حرارة T_2 , T_1 تصبح المعادلة كما يلى :

$$\lambda n\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{H^\circ}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

حيث :

K_2, K_1 = ثابتى الأتزان لتفاعل الإدمصاص عند درجتى حرارة T_2, T_1 بالترتيب باعتبار أن K هو عبارة عن مقياس لتوزيع الجزيئات العضوية بين المحلول وسطح الإدمصاص .

والمعادلة السابقة توضح أن التفاعل يكون طارد للحرارة ($\Delta H° < 0$) عنـــد درجات **الحرارة المنخفضة** ، يصبح التفاعل مكتسبا للحـــرارة ($\Delta H° > 0$) عنـــد درجات **الحرارة العالية** .

(د) سلوك إدمصاص الجزيئات العضوية المتأينه :

١. الكاتيونات العضوية

يوجد عدد **قليل** من الكاتيونات العضوية التى تستخدم كمبيدات وتعمل علـــى تلوث التربة . **ومن الأمثلة** الواضحة لهذه الكاتيونات العضوية مبيدى الحشائش دايكوت **diquat** ، **باراكوت** (bipyridinium quaternary salts) **وهـــى** مبيـــدات شديدة **الذوبان فى الماء** نتيجة الطبيعة الأيونية لكل منهما .

وتركيب ملح الكلوريد للباراكوت هو :

$$\left[H_3C-N\langle\bigcirc\rangle-\langle\bigcirc\rangle N-CH_3\right]^{2+}\ 2Cl^-$$

وهذه **الجزيئات** تدمص بقوة على السمكتيت smectite نتيجة لوجود شـــحنة موجبة **عليها** وتدمص بقوة أقل على الفيرميكوليت والكـــاؤولينيت . ومنحنـــى الإدمصاص **لهذه الكاتيونات** على سطوح سمكتيت يكون من النـــوع H نتيجـــة التجاذب **القوى affinity** للسمكتيت لـــهذا النـــوع مـــن الكاتيونـــات بالمقارنـــة بالكاتيونات **الأخرى والحقيقة** أن تحرر هذه الكاتيونـــات مـــن علـــى ســـطوح سمكتيت يكون ضعيف جدا عند محاولة إحلال كاتيونات أخـــرى بتركـــيزات مرتفعة محله .

وكتابة تفاعل التبادل بين الباراكوت ، سمكتيت المشبع بالكالسيوم يكون كالتالى:

$$PQ^{2+} + Ca^{2+} \text{- smectite} = PQ^{2+} \text{- smectite} + Ca^{2+}$$

حيث :

PQ^{2+} = رمز Paraquat

وثابت الأفضليه selectivity constant (K_s) لهذا التفاعل يكون :

$$K_S = \frac{\{PQ^{2+}\} \;.\; [Ca^{2+}]}{\{Ca^{2+}\} \;.\; [PQ^{2+}]}$$

حيث { } هى كمية الكاتيونات مقدره بالمول على مواقع التبادل ، الاقواس [ ] هى تركيز المحلول عند الاتزان .

ومنحنى الأدمصاص من النوع H يعنى أن قيمة K_s للإدمصاص تكون كبيرة (١<<) ولكن نتيجة الرابطة القوية بين الباراكوت وسطح الإدمصاص فإن قيم K_s للتحرر الناتجة تكون عالية وغير دقيقة .

وتدمص الجزيئات العضوية الكاتيونيه على مادة الأرض العضوية الحاملة لشحنة سالبة بغض النظر عن قيمة pH التربة ومع ذلك فإن إدمصاص مادة الأرض العضوية للباراكوت ، الدايكوت يكون بدرجة أقل من معادن الطين السليكاتية ومنحنى إدمصاص المادة الأرض العضوية لهذه الكاتيونات يكون من النوع L. ويعتمد قوة إدمصاص الباراكوت والدايكوت على نوع الكاتيون الذى يحتل مواقع التبادل فإذا كانت مواقع التبادل تحتوى على صوديوم فإن كلا من الباراكوت والدايكوت يستطيعان بسهولة الإحلال محل الصوديوم على مواقع التبادل وذلك بعكس أيون الكالسيوم .

وعند درجات الحموضة pH المنخفضة فإن الكاتيونات العضوية تدمص بدرجة أقل على الدبال وذلك لأن أيونات الهيدروجين ترتبط بقوة أكبر من الكاتيونات الأخرى مع المجاميع الفعالة فى الدبال التى هى أساس الشحنة السالبة وتعمل على معادلتها :

$$R - COO^- \dots Na + H^+ = R - COOH + Na^+$$

سلوك إدمصاص الكاتيونات العضوية على سطوح غرويات التربة يفسر الأختفاء الفورى لنشاط الباراكوت والدايكوت عند ملامستها للتربة . واحتمالات غسيل هذين المبيدين من التربة وذهابهما للماء الجوفى تكون قليلة خاصة فى الأراضى التى تحتوى على معادن الطين السليكاتية بكميات كبيرة ونسبة معقولة من المادة العضوية ومن ناحية أخرى فأن الإدمصاص القوى لهذا النوع من المبيدات بين الطبقات قد يحمى هذه المبيدات من التحلل الميكروبى مما يزيد فترة بقاءها فى التربة .

وبتطبيق الديناميكا الحرارية على التبادل الأيونى تنتج معادلة تربط بين ثابت الأفضلية ، والطاقة الحره لتفاعلات التبادل (ΔG_{ex}) كما يلى :

$$- \Delta G_{ex} = RT \ln K_s$$

خواص الكاتيونات العضوية المحددة لقيم ΔG وبالتالى درجة الأفضلية للإدمصاص على معادن الطين ومادة التربة العضوية يمكن تلخيصها فيما يلى:

(i). الوزن الجزيئى

فى جميع الحالات فإن الكاتيونات العضوية ذات الوزن الجزيئى الكبير تدمص على مواقع التبادل بدرجة أكبر من الكاتيونات العضوية ذات الوزن الجزيئى الصغير وعلى ذلك فإن ترتيب الأفضلية لسلسلة من الكاتيونات العضوية على سطح سمكتيت تكون كا لتالى :

$(C\ H_3\ CH_2\ CH_2)_4\ N^+ > (CH_3\ CH_2)_4\ N^+ > (CH_3)_4\ N^+$

فنجد أن الكاتيونات ذات الوزن الجزيئى الكبير تعمل على الأحلال محل عدد اكبر من جزيئات الماء المدمصة على سطوح الغروى كما يلى :

$R_4\ N^+ + Na^+ - smectite = R_4\ N^+ - smectite + Na^+ + n\ H_2O$

وفى التفاعل السابق نلاحظ أنه بزيادة المجموعة العضوية R يزيد عدد جزيئات الماء المنطلقة (n) وتصبح ΔS_{ex} ذات قيمة موجبة عالية نتيجة لتحرر عدد كبير من جزيئات الماء من على سطح الغروى . وفى نفس الوقت فإن إختفاء الكاتيونات العضوية من المحلول يعمل على خفض طاقة الطور السائل وعلى ذلك نجد أن الطاقة هى التى تتحكم فى سير التفاعل .

(ii) . طاقة التأدرت للجزىء

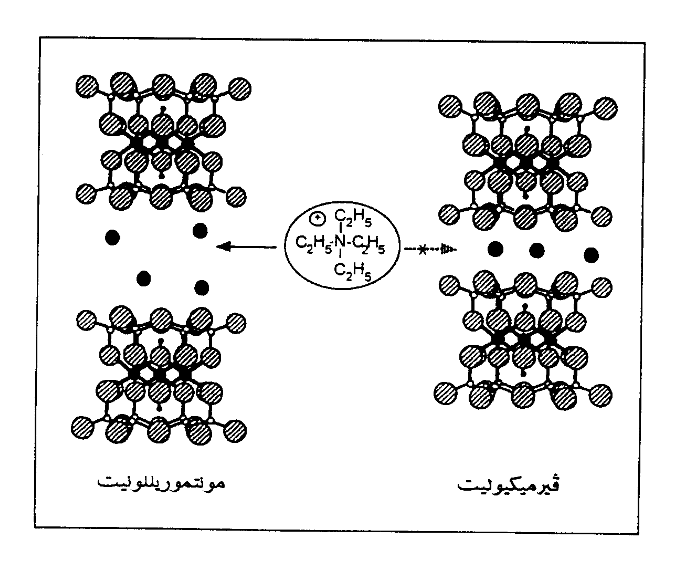
الكاتيونات العضوية التى تتفاعل بقوة مع الماء بواسطة الرابطة القطبية الايونية يحدث لها تأدرت فى المحلول وتدمص بدرجة أقل على مواقع التبادل . فى حين أن الكاتيونات العضوية التى لها طاقة تأدرت أقل تدمص بدرجة اكبر على مواقع التبادل ومثال ذلك إحلال quaternary ammonium $(CH_3\ CH_2\ CH_2)_4\ N^+$ بسهولة محل ethyl ammonium $CH_3\ CH_2\ NH_3^+$ من على مواقع التبادل فى سمكتيت smectite وذلك لأن طاقة التأدرت الأول أقل من طاقة التأدرت للثانى .

ايضا خواص السطوح للسمكتيت الحامل لكاتيونات عضوية ذات طاقة تأدرت قليلة تتغير من hydrophillic للماء إلى organophillic ويصبح السمكتيت له قابلية عالية لإدمصاص الجزيئات العضوية غير القطبية من المحلول .

وتعتبر خواص سطوح الإدمصاص غاية فى الأهمية من ناحية تحديد قـوة الإدمصاص على مواقع التبادل وهذه الخواص تشمل :

١. طبيعة الكاتيونات التى تحتل مواقع الإدمصاص قبل حدوث عملية التبـادل الكاتيونى مثل الشحن وطاقة التأدرت .

٢. كثافة الشحن فى معادن الطين مثل الفيرميكيوليت والتى لها كثافة شـحنات عالية عادة ما تتمدد فى الماء لمسافة 14.5 A° تاركه مسـافة 5A° تقريبـا للكاتيون العضوى لكى ينتشر بين الطبقات وتعد هذه المسافـة صغـيرة بالنسبـة لكاتيـون مثل $(CH_3\ CH_2\ CH_2)_4\ N^+$ وينتج مـن ذلـك أن الكاتيونات الأصغر فى الحجم تصبح لها الأفضلية للإدمصاص على الفـير ميكيوليت شكل رقم (1-7) .



شكل (1-7) : رسم تخطيطى يوضح تأثير حجم الأيون والمسافة بين الطبقات لمعادن الطين على إدمصاص الكاتيونات العضوية

٢. الجزيئات العضوية القاعدية

تحمل الجزيئات العضوية القاعدية شحنة موجبة فقط عند قبولها بروتـــون ففى أى جزىء عضوى B يكون استقبال البروتونات كما يلى :

$$B + H^{+} = BH^{+}$$

حيث :

BH^{+} = الحامض المصاحب Conjucate acid لـــ B

ويصبح ثابت الأنحلال للحمض المصاحب K_a كما يلى :

$$K_a = \frac{(B)(H^{+})}{(BH^{+})}$$

وهذه المعادلة توضح انه كلما أصبح المحلول حمضيا فإن جزء أكبر مـــن القاعدة يتحول إلى كاتيون من النوع BH^{+} .

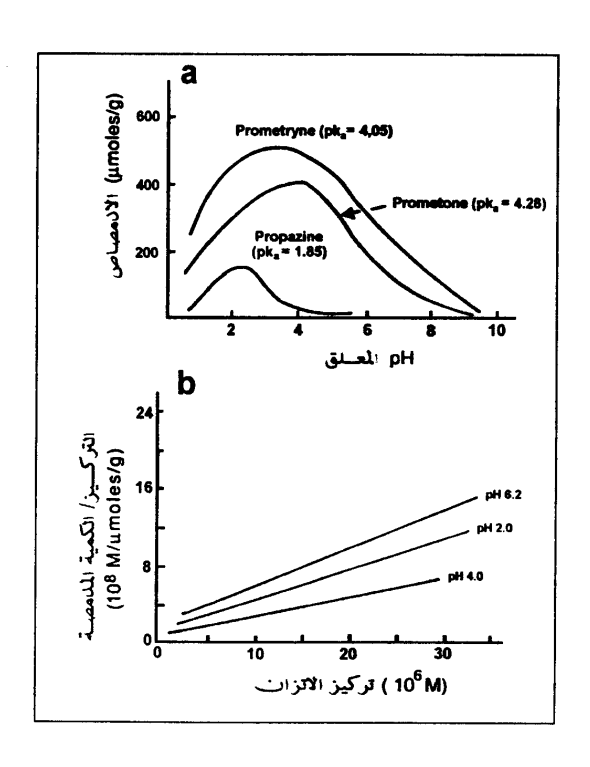
وتعتبر أهم المركبات القاعدية المستخدمة فى الزراعـــة هي مجموعـــــة s. triazine التى تشمل مبيدات الحشائش مثل prometone, simazine, atrazine .
وتفاعل إكتساب البروتنات للأترازين ($pK_a = 1.68$) كما يلى :

H_7C_3HN–(triazine ring: Cl, N, N)–NHC_2H_5 $\underset{+OH^{-}}{\overset{+H^{+}}{\rightleftharpoons}}$ H_7C_3HN–(triazine ring: Cl, N, N–H^{+})–NHC_2H_5

atrazine (B) conjugate acid of atrazine (BH^{+})

وبناءا على ما سبق نجد أن الحمض المصاحب يدمص بقوة على معـــــادن الطين ذات الشحنات الدائمة وكذلك مـــادة الأرض العضويـــة فـــى حيـــن أن الكاتيونات القاعدية تدمص بدرجة ضعيفة بواسطة الإدمصاص الفيزيائى وقد تم إثبات ذلك تجريبيا ويوضح الشكل رقـــم (8a) إدمصـــاص الموتنموريللونيـــت

المشبع بالصوديوم S-triazines بدرجة أكبر عند درجات الحموضة المنخفضة ويوضح الشكل رقم (8b) إستخدام معادلة لانجموير للتعبير عن الإدمصاص عند درجات pH مختلفة ونلاحظ أنه بزيادة نسبة BH^+/B فى المحلول يزيد الإدمصاص . ويعزى انخفاض الإدمصاص على سطوح المونتموريللونيت عند درجات pH المنخفضة جدا إلى التحلل الجزئى للمعدن نفسه والذى بدوره يؤدى إلى إنطلاق كاتيونات الألومونيوم من التركيب المعدنى للطين .



شكل(8-1) : إدمصاص S-triazines بواسطة صوديوم – مونتموريللونيت (a) كداله للـ pH (b) كداله لتركيز S-triazine

ايضا يوضح الشكل(8-1) أهمية pk_a للحمض المصاحب فى تقدير درجــــة الحموضة pH التى يحدث عندها الإدمصاص الأعظم فنجد أن S-triazine الذى له قيمة pk_a عالية يدمص بدرجة أكبر عند قيم pH عالية من S-triazine الــذى له قيمة pk_a منخفضة وهذا ببساطة يعكس السهولة التـــى يتــم بـــها إكتســـاب البروتنات وبالتالى زيادة الإدمصاص .

والعلاقة بين pk_a ، نسبة $(BH^+) / (B)$ تكون كالتالى :

$$pk_a = \log\left\{\frac{(BH^+)}{(B)}\right\} + pH$$

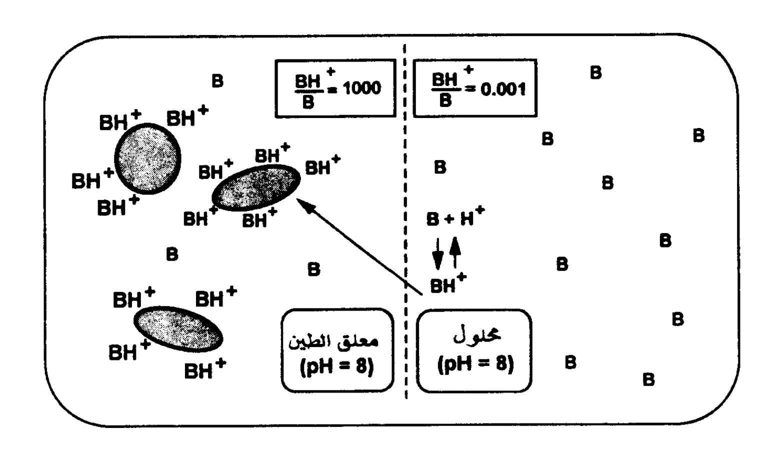
وهذه المعادلة توضح أنه عند أى قيمة pH فإن الكمية النســبية للجزيئـــات العضوية فى الصورة الكاتيونيه تعتمد على pk_a (حموضه) الكاتيون العضوى .

ويوضح الشكل (a) أن prometryne يدمص بكميات معنويه عند درجـــات pH العالية على الرغم من أن المعادلة السابقة عند تطبيقها علـــى prometryne عند pH8 تصبح :

$$\log\left\{\frac{(BH^+)}{(B)}\right\} = pk_a - pH = 4.05 - 8.00 = -3.95$$

وهذه المعادلة تعنى أن جزىء واحد فقط من حوالى 10,000 جــزىء فـــى المحلول يكون فى صورة كاتيونيه عند درجة pH8 . وهذا التناقض تم تفســيره بأن pH سطح الطين تكون قيمته أقل كثيرا من pH المحلول الملاصق لـــه وأن انخفاض الـــ pH على سطوح معادن الطين تعمل على زيادة إكتساب الجزيئات العضوية القاعدية لبروتونات عند سطوح الأتصـال بيـــن الطيـــن والمحلـــول . ويمكن القول أن نسبة BH^+ / B على سطوح الطين تكون أعلى بكثير منها فى

المحلول والشكل (9-1) يوضح ذلك حيث نجد أن نسبة BH^+/B فى المحلـــــول تتوقف أساسا على درجة pH المحلول . ويعزى تنشيط إكتســـاب البروتونـــات (enhanced protonation) للجزيئات القاعدية فى معلق الطين إلـــــى التجـــاذب الالكتروستاتيكى بين كاتيون الحمض المصاحب وسطح الطين .



شكل (9-1) : رسم تخطيطى يوضح تنشيط اكتســـاب البروتونـــات للجزيئـــات العضويـــة القاعدية عند رقم حموضه pH8 فى وجود معادن الطين السليكاتيه .

تدمص مادة التربة العضوية ايضا الجزيئات العضوية القاعدية وخاصـــة S-triazines بواسطة التبادل الكاتيونى ويكون منحنى الإدمصاص من النوع H أو L تبعا لـــ pH مادة الأرض العضويه وتكون خطوات الإدمصاص كما يلى :

١ـــ انحلال المادة العضوية

$$R - COOH = R - COO^- + H^+$$

٢ـ إكتساب الجزيئات القاعدية بروتونات

$$B + H^+ = BH+$$

٣ـ إدمصاص الحمض المصاحب Conjugate acid

$$R - COO^- + BH^+ = R - COO^- \text{---} BH^+$$

ولأن الخطوة الأولى تتم عند درجات pH عالية ، الخطوة الثانية تتم عنـــد درجات pH منخفضة فإن الإدمصاص الأعظم يحدث عند درجات pH متوسطة قريبة من pk_a الحمض المصاحب ولذلك يلاحظ أن الإدمصاص الأعظم يتم عند درجات $pH \approx pk_a$ وبالتالى فإن القاعدة العامة هى :

يحدث الإدمصاص الأعظم للجزيئات العضوية القاعدية عنـــد قيـم pH تساوى تقريبا قيم pk_a الحمض المصاحب .

وتبعا للقاعدة السابقة ولأن قيم pk_a للجزيئات القاعدية منخفضـــة فنجـد أن إدمصاص مبيدات S-triazines يكون فورى فى الأراضى الحمضية وتصبـــح غير نشطة ومن الناحية الأخرى فإن النشاط المتبقى لمبيدات الحشائش يكـــون عاليا فى الأراضى غير الحمضية حيث يصبح الإدمصاص ضعيفا على سطوح معادن الطين وغالبا ما يكون هذا الإدمصاص من النوع فيزيائيا .

٣. الجزيئات العضوية الحمضية :

تتميز المركبات العضوية الحمضية بإمتلاكها مجاميع فعالـــة مـــن النـــوع الحمضى مثل مجاميع الفينول ، الكربوكسيل التى تتحل إلى أنيونات :

$$R - COOH = R - COO^- + H^+$$

$$\phi - OH = \phi - O^- + H^+$$

حيث :

R = أى مجموعة عضوية .

ϕ = مجموعة الفينول

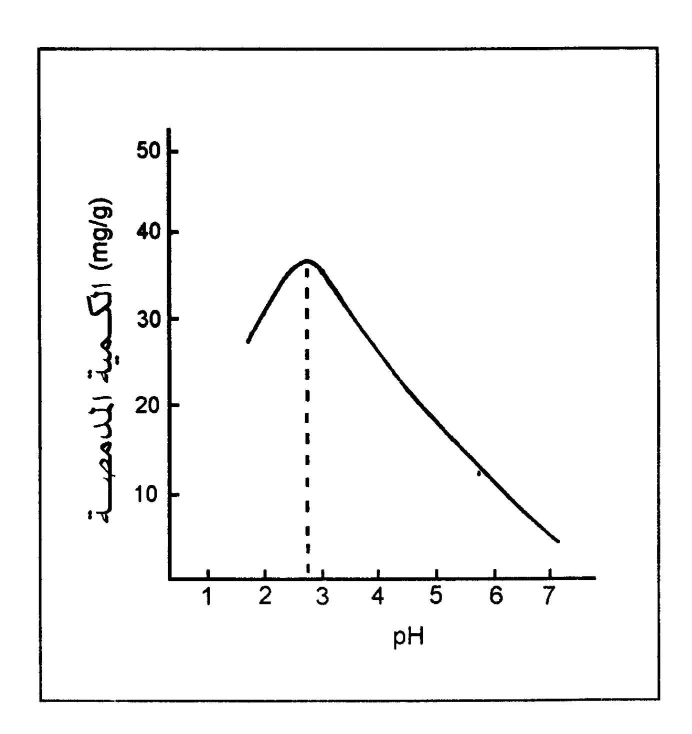
ويعرف ثابت إنحلال الحمض كما سبق تعريفه فى حالة الحمض المصاحب وتكون المعادلة التى تعرف pk_a لحمض الكربوكسيل كما يلى :

$$pk_a = pH - \log\left\{\frac{(R-COO^-)}{(R-COOH)}\right\}$$

وعادة ما تكون قيم pk_a لمجموعة الفينول عالية (٩ <) وذلك لأنها تمثل حمض ضعيف بالمقارنة بمجموعة الكربوكسيل . وبوجه عام فإن الصور الآنيونيه لهذه الجزيئات العضوية تدمص بدرجة ضعيفة على مادة الأرض العضوية ومعادن الطين السليكاتيه نتيجة للتنافس الإلكتروستاتيكى بين الجزيئات العضوية والشحن السالبة على حبيبات التربة . أما الصور المتعادله للجزيئات العضوية الحمضية فإنها تدمص بدرجة أكبر على مادة التربة العضوية (إدمصاص فيزيائى) وعلى ذلك نجد أن المركبات العضوية الحمضية تدمص بدرجة فعاله على حبيبات التربة عند درجات pH المنخفضة وفى وجود نسبة عالية من مادة التربة العضوية . وبخلاف ذلك فإن هذه الجزيئات العضوية تصبح عرضه للغسيل والفقد من التربه.

أيضا تم إثبات أن المعادن الحامله للشحنات يمكن أن تدمص بقوة بعض من المركبات السابق ذكرها بواسطة الإدمصاص الكيمائى (تبادل روابط) فمثلا نجد أن 2.4 – D يدمص بواسطة أكاسيد الحديد شكل رقم(1-10) عن طريق إرتباط مجموعة الكربوكسيل مع أيون الحديديك على السطح مكونا المركب التالى .

$Fe - O - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - CH_2 - O - C_6H_3Cl_2$ (2,4-dichlorophenyl)



شكل (1-10) : إدمصاص D – 2.4 على الجوئيبيثيت (Fe OOH) كداله لدرجة الحموضة . (pH)

ميكانيكية التفاعل :

نتيجة أن درجة الحموضة (pH) التى يحدث عندها أعلى إدمصاص تكـون مساويه تقريبا pk_a الحمض العضوى فيمكن تصور ميكانيكية التفاعل كما يلى :

١. إكتساب سطح الأوكسيد لبروتون

$$Fe.\ OH + H^+ = Fe - OH_2^+$$

٢. انحلال الحمض العضوى

$$R - COOH = R - COO + H^+$$

٣. ارتباط السطح برابطة تبادلية ligand exchange

$$R - COO^- + Fe - OH^+{}_2 = Fe - OOC - R + H_2O$$

ولفهم طبيعة إدمصاص المركبات العضوية الحمضية على مـادة التربـة العضوية سوف نستعرض إدمصاص عدة أنواع من مبيدات الحشائش الحمضية على أراضى عضوية حمضية (pH = 4) ويوضح الجدول رقـم (2-1) الاسـم الشائع والتركيب الكيميائى لهذه المبيدات .

ولقد وجد أن إدمصاص هذه المبيدات على الأراضى العضويـة (muck soils) كان كا لتالى :

dinoseb > picloram > 2.4 – D = dicamba

ويتبين من الجدول رقم (2-1) وسلوك الإدمصاص لهذه المبيدات أن ذائبيـة المواد العضوية فى الماء تتناسب عكسيا مع الإدمصاص فتدمـص المركبـات الأقل ذائبية على سطح التربة بدرجة أكبر من المركبات الأكثر ذائبية . وعلـى الأرجح فإن المركبات الموضحـة بـالجدول (2-1) تدمـص كجزيئـات متعادلـه غير منحلـه أو على صـورة أزواج أيونات (organic

anion–metal cation) وبرفع رقم الحموضة فإن الجزيئات المتعادله تتحول إلى أنيونات ويقل تبعا لذلك الإدمصاص وعلى ذلك فـــإن العلاقــة بيـــن قيــم pK_a للأحماض العضوية وميل هذه الأحماض للإدمصاص على سطوح التربة هـــى علاقة موجبه أما علاقة الأرتباط بين pK_a لهذه الأحماض والذائبية فـــى المـــاء تكون سالبة .

جدول رقم (2-1) : تركيب وخواص بعض المبيدات الحمضية

	Dinoseb	Picloram	2,4-D	Dicamba
Structure	NO_2, NO_2, OH, C_4H_9	NH_2, Cl, Cl, Cl, N, COOH	Cl, Cl, O, CH_2, COOH	Cl, OCH_3, Cl, COOH
pK_a	4.40	3.6	2.80	1.93
Water solubility (ppm)	45	430	650	4,500

Source: S. B. Weed and J. B. Weber. 1974. Pesticide-organic matter interactions. In W. D. Guenzi (ed.), *Pesticides in Soil and Water*. Madison, Wis.: Soil Science Society of America.

والميكانيكيات السابقة تشرح إنخفـــاض الإدمصـــاص عنـــد درجـــات pH منخفضة جدا على أساس أن الجزىء المنحل $R.COO^-$ هو الذى يدمص فعليـــا كما نشرح ايضا إنخفاض الإدمصاص عند درجات pH العالية (الميكانيكيـــة ١) على أساس أن سطح الأكسيد يحمل عدد أقل من المواقع النشـــطة كلمـــا زادت درجة pH ونتيجة لما سبق فإن القـــاعدة التاليـــة تكـــون صحيحـــة بالنســـبة لإدمصاص الأحماض العضوية على سطوح الاكاسيد والمعادن مختلفة الشحنة.

الإدمصاص الأمثل للحمض العضوى على غرويات التربة الحاملة للشحنة يحدث عند درجة pH مساوية تقريبا لــ pk_a الحمض .

٤. الجزيئات المخلبيه :

بعض المبيدات من النوع الحمضى تمتلك عدة مجاميع فعاله لها القدرة على الإرتباط بالأيونات الفلزيه على سطوح الأكاسيد مكونه مــادة مخلبيــه chelate ومثال ذلك مبيد الحشائش المعروف glyphosate (Round up) والــذى يمتلــك مجاميع الأمين والكربوكسيلات ، فوسفانات phosphonate كما هــو موضــح أسفله :

$$HOOC - CH_2 - NH - CH_2 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{P}} - OH$$

glyphosate

وهذا الجزىء (ذو الطبيعة الأموفوتيريه) له المقدرة علــى تكويــن مــادة مخلبيه من خلال ثلاث روابط أو أربع روابط .

O - C = O
CH2
Fe
O
O
NH
P — CH2
O

والجليفوسات يدمص إجباريا على سطوح حبيبات التربه ويصبح غير فعال كمبيد عند ملامسته للتربة مما يدل على قوة تفاعل هذا المبيــد مــع ســطوح الحبيبات .

الخلاصه

يمثل الجدول رقم (3-1) ملخص عام لسلوك إدمصاص الجزيئات العضوية من المحاليل . ولحقيقة أن الماء ينافس جزئيا المركبات العضوية فى الإدمصاص على السطوح مما يعنى أن قوة الإرتباط المطلقه للجزيئات العضوية مع السطوح يصعب التنبؤ بها وذلك بالمقارنة مع الماء . فمثلا الروابط الأيونيه ثنائية القطبية بين المركبات العضوية القطبية (مثل الأمينات والكحول) والكاتيونات المتبادله تكون بدرجة ضعيفة على معادن الطين السليكاتية ويتغير هذا السلوك إذا زاد تركيز الجزيئات العضوية فى المحلول أو إذا أصبح الطين فى ظروف جافة .

جدول رقم (3-1) : سلوك إمتصاص الجزيئات العضوية على مكونات التربة

نوع الجزىء	مكونات التربة	نوع منحنى الإدمصاص	قوى الإرتباط
غير قطبى	الطور العضوى المحب للماء فى حمض الهيوميك	C or S	فيزيائى ضعيف (فان درفال)
قطبى (بدون شحنات)	المجاميع القطبية فى الدبال – غرويات التربة – سطوح معادن Si-O-Si	L	رابطة ثنائية القطبية ورابطة قطبية – أيونية
قطبى (كاتيونى)	مجاميع COO^- لحمض الهيوميك ومواقع التبادل الكاتيونى على الطين	H	اليكتروستاتيكى
قطبى (أنيونى)	سطوح المعادن ذات شحن مختلفة	L	Metal–ligand bond

تحلل المركبات العضوية فى التربة :

تعمل ميكروبات التربة على تحلل أغلب المركبات العضوية سواء كانت هذه المركبات طبيعية أو مخلقه ويتوقف معدل التحلل على ما يلى :

١. درجة **مقاومة** تركيب الجزىء العضوى للتفاعلات الكيميائية للإنزيمات .

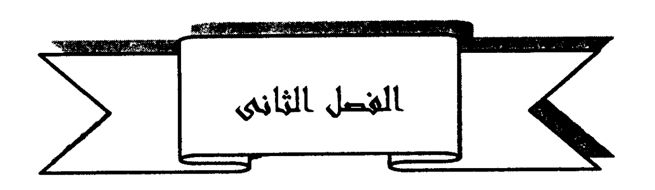
٢. درجة **تحرر الجزيئات** العضوية المدمصة .

٣. الخواص **الكمياتية للتربة** (Eh, pH) .

٤. الخواص **الفيزيائية** للتربة (درجة الحرارة) .

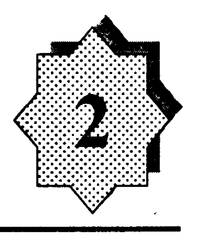
وبعض **الجزيئات** العضوية تدمص بدرجة كبيرة على التربة ويكون تركيبها الكيماوى **مقاوم للتحلل** بواسطة ميكروبات التربة وبذلك تكون فترة بقاؤها فـــى التربة **طويلة . وكلما** زادت فترة بقاء الجزيئات العضوية فى التربة بدون تحلل كلما كان درجة **تلوث التربـــة** بـــهذه المركبـــات العضويـــة كبـــيرا وتعتـــبر الهيدروكربونات **الهالوجينية** Polychlorinated biphenyls, PCB مثال واضـــح للمواد **الكيمائية العضوية** المقاومه للتحلل . ويعزى مقاومـــة هـــذه المجموعـــة للتحلل **إلى ضعف** ذائبيتها فى الماء بالإضافة إلى عدم وجود مواقع فى تركيبها البنائى **يمكن من خلاله** مهاجمتها بواسطة الأنزيمات التى تعمل على تحللها .

وعلى **النقيض من** المجموعة السابقة نجد أن المركبات العضوية التى تمتلك مجاميع **قطبية فعاله مثال** OH, $-NH_2$, $-COO^-$, $-NO_2$ تكون أكـــثر عرضـــه للتحلل **الميكروبى وذلك** لذائبيتها فى الماء ولأن الميكروبات تمتلك نظام إنزيمى قادر على تحلل **هذه المركبات** .



سلوك العناصر الصغرى والسامه فى التربه

- ❖ صلاحية العناصر
- ❖ حركة العناصر فى التربه
- ❖ خصائص الغناصر الصغرى والسامه فى التربه



سلوك العناصر الصغرى والسامه فى التربه

Trace and Toxic Elements in Soils

تمد التربه الخصبة النباتات بجميـــع إحتياجاتـــها مـــن العنـــاصر الدقيقـــة الضرورية لنموها وتشمل الحديد Fe والمنجنيز Mn والزنك Zn والبـــورون B والنحاس Cu والكلوريد Cl . ويطلق على هذه العناصر السبعة أسم العنـــاصر الصغرى micronutrients وهو تعبير يعنى أن النباتات تحتاج إلى هذه العناصر بكميات صغيرة ولايعنى بالضرورة وجود هذه العناصر فى التربه بتركـــيزات قليلة . ونقص هذه العناصر فى النباتات قد يحدث نتيجة لأن تركـــيزات هـــذه العناصر فى التربه التى ينمو فيها النبات يكون قليلاً أو أن هذه العناصر تكـــون موجودة فى التربه فى صورة غير صالحة للإمتصاص بواسطة النبات (صورة غير ذائبة) .

ومن ناحية أخرى يمكن لهذه العناصر أن تتواجد فى التربه بتركيزات عالية قد تكون سامة للنبات والكائنات الحية الدقيقة . والعناصر التـــى قـــد تتواجـــد بتركيزات سامة للنبات تشمل الزئبق (Hg) والرصاص (Pb) والكـــادميوم (Cd) والنحاس (Cu) والنيكل (Ni) والكوبالت (Co) . والعنـــاصر الثـــلاث الأولـــى

تكون سامة للحيوانات على وجه الخصوص . بينما تكون عناصر النحاس (Cu) والنيكل (Ni) والكوبالت (Co) سامة للنبات بدرجة أكبر من الحيوان ويطلق عليها phytotoxic ومن وجهة نظر صحة الإنسان نجد أن العناصر التى قد تؤثر على صحة الإنسان فى المدى الطويل إذا ماتواجدت بتركيزات عالية تشمل مايلى :

الزرنيخ As	الكروم Cr	النيكل Ni	الزنك Zn
بيريليوم Be	النحاس Cu	السيلينيوم Se	
أنتيمون Sb	الرصاص Pb	الفضة Ag	
الكادميوم Cd	الزئبق Hg	التيتانيوم Ti	

ومحتوى التربه من العناصر يعكس درجة التجوية التى تعرضت لها هذه التربه وأيضاً تركيب مادة الأصل التى نشأت منها هذه التربه . ومعرفة التركيز الكلى للعناصر فى التربه يكون غير هاماً فى فهم دورة هذه العناصر فى التربه وكذلك ديناميكية صلاحيتها بالنسبة للنبات . ومع ذلك فإن زيادة تركيز عنصر ما فى التربه عن الحدود المتوقعة قد يكون دلالة على التلوث الحادث نتيجة لنشاط الإنسان أو نتيجة للعمليات البيوجيوكيميائية . وعموماً فسواء كان زيادة تركيز العنصر فى التربه راجع إلى نشاط الإنسان أو طبيعياً فإن تقدير صلاحية العنصر فى التربه يكون أكثر أهمية لأنه يعكس قدرة النبات على إمتصاصه وكذلك المقدرة على إستخلاص هذا العنصر كيميائياً . وإختبارات التربه الكيميائية صممت أساساً لإستخلاص كمية العنصر من التربه التى ترتبط إحصائياً ومعنوياً بكمية العنصر الممتصة بواسطة النبات . ولذلك فإن إختبارات التربة تعتبر إختبارات تطبيقية تفيد فى التنبؤ بحدوث السمية أو النقص فى النباتات النامية فى هذه الأتربه ولكنها لا تمدنا بمعلومات

عن الميكانيكية التى تتحكم فى صلاحية العناصر فى التربه . وعلى الرغم من ذلك فإن إستخلاص العناصر المختلفة يعتمد على خصائص هذه العناصر مثـــل مقدرة هذه العناصر على :

١. عمل معقدات مع المادة العضوية .

٢. الإدمصاص على معادن التربه .

٣. الترسيب على صورة كربونات ، فوسفات وكبريتات أو أكاسيد .

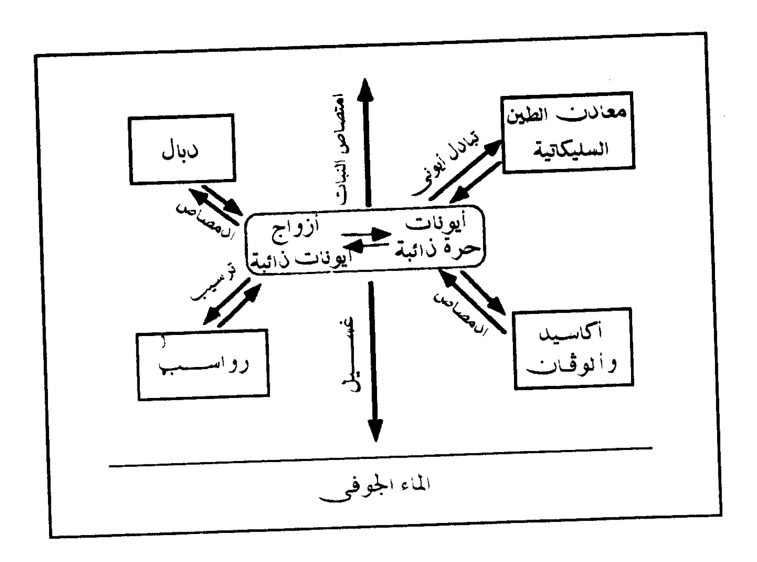
٤. الترسيب مع المعادن الأخرى Co-precipitate .

وتبعا لذلك فإن بعض العناصر يمكن إستخلاصها جزئيا فى العديـــد مـــن الأتربه بإستخدام مذيبات مثل الماء ، محاليل الأملاح بينما يقاوم البعض الآخـــر الإستخلاص بالمحاليل الكيميائية القـــوية مثل الأحماض المركـــزة أو المـــواد المخلبية .

وبوجه عام فإن التركيز الكلى للعناصر فى التربه أو الكمية المستخلصة من العنصر بواسطة الأحماض لايرتبطان إرتباطا وثيقا بكمية العنصر الممتصـــة بواسطة النبات . ويبدو أن قياس تركيز العنصر فى المحلول الأرضى يعطـــى دلالة جيدة لصلاحية العنصر بالنسبة للنبات . إلا أن بعض العناصر قـــد يقـــل تركيزها فى المحلول الأرضى عن 1 μg / liter وهو تركيز يعتبر أقل من الحد الأدنى الذى يمكن قياسه بواسطة الطرق التحليلية الكيميائية (تركيز العنـــاصر الصغرى فى المحلول الأرضى عادة مايتراوح بين 1 - 1000 μg / liter) .

بالإضافة إلى ذلك فإن تركيز العنصر فى المحلول الأرضى يعطينـــا فقـــط فكرة بسيطة عن صلاحية العناصر بإعتبار أن العمليات الكيميائية التى تتحكم

فى صلاحية العناصر فى التربة هى عمليات ديناميكية شديدة التعقيد . والشكل (2-1) يوضح بطريقة مبسطة العمليات الديناميكية التى تتحكم فى ذائبية وصلاحية وحركة العناصر فى التربه . ولما كان التنبؤ بصلاحية العناصر فى التربه هو هدف هام لعلوم التربة والبيئة فسوف نتناول فيما بعد بالتفصيل معنى صلاحية وحركة العناصر .



شكل (2-1) :العمليات الديناميكية التى تتحكم فى ذائبية وصلاحية وحركة العناصر فى التربه .

١. صلاحية العناصر Availability of Elements

أ. العمليات التى تتحكم فى صلاحية العناصر Controlling Processes

يتم إنتقال العنصر من الجزء الصلب فى التربه إلى قمة النبات عن طريـق خمس خطوات أساسيا (شكل 2-2) وهى :

i. ذائبية وتحرر العناصر Desorption or dissolution

وهذه الخطوة قد تكون سريعة أو بطيئة ويتوقف ذلك على العنصر نفسه وتقل صلاحية العنصر للنبات إذا ماكان إنطلاق وتحرر العنصر من الصورة الصلبة ضعيفا أو درجة ذوبان الصورة الصلبة ضعيفا .

ii . الإنتشار Diffusion

وهذه الخطوة تكون بطيئة جدا للعناصر الصغرى وذلك لأن إنخفاض تركيز هذه العناصر فى المحلول الأرضى ينتج عنه صغر كمية الأيونات التى تتحرك بواسطة الإنتشار . أما بالنسبة للعناصر الأخرى التى تتواجد بتركيزات كبيرة فى المحلول مثل الكالسيوم فيكون الإنتشار هام جدا وسريعا فعملية النتح فى النبات ينشأ عنها تدفق الماء فى مسام التربة ناحية الجذور وهذا الماء يحمل كميات كافية من العنصر لنمو النبات .

iii . الإمتصاص أو الترسيب على مواقع جديدة

Sorption or precipitation at new sites

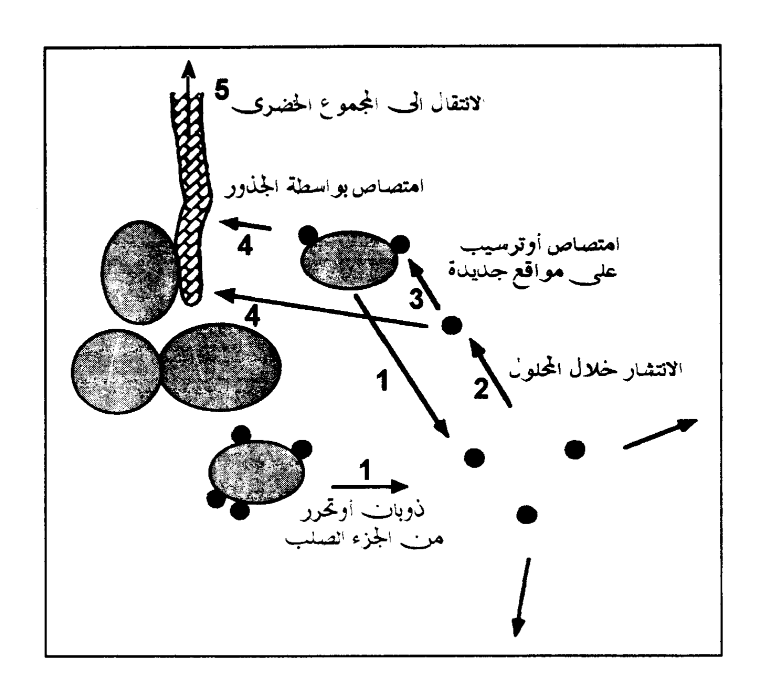
يحتمل أن يحدث إمتصاص ثانية للعنصر على حبيبات التربه بعد تحرره وإنطلاقه وذلك قبل أن يصل إلى الجذر وهذه العملية قد تحد من حركة صور بعض العناصر فى الأتربه التى تحتوى على مستويات عالية من الطين

والهيومس . ومثال ذلك أيونات الفوسفات التى تتحرك ببطء شديد خلال oxidic soils وذلك لإمتصاص هذه الأيونات مرة ثانية على حبيبات التربة وذلك بعد إنطلاقها وتحررها من على سطوح الأكاسيد . وعلى النقيض من ذلك أيونات الكادميوم Cd^{2+} التى تتحرك بسرعة كبيرة نتيجة لميل هذه الأيونات على الإدمصاص على سطح التربة فى صورة متبادلة .

iv . الإمتصاص بواسطة الجذور Absorption by roots

يتوقف إمتصاص العناصر بواسطة الجذور على تركيز هذه العناصر فى المحلول الأرضى القريب من الجذور حيث يمكن للجذر أن يغير من كيمياء المحلول فى منطقة الجذور وينشأ مايسمى تأثير منطقة الجذور "rhizosphere effect" ويتم ذلك عن طريق تغيير خواص التربه في هذه المنطقة مثل درجة الحموضة pH وجهد الإختزال redox potential . وتأثير منطقة الجذور يكون هاما جدا بالنسبة للنبات حيث يمكن لهذا التأثير أن يقلل من صلاحية بعض العناصر السامة أو يزيد من صلاحية بعض العناصر التي يعانى النبات نقص فيها (بعض العناصر السامة مثل الرصاص Pb أكثر ذائبية في منطقة الجذور Rhizosphere) . ويمكن للنبات أن ينشيء هذا التأثير عن طريق تخليق بروتونات وإفراز مواد مخلبية تعمل على زيادة ذائبية العنصر وإمتصاصه . وعلى الرغم من الحقيقة المعروفة من أن المواد المخلبية تعمل على خفض تركيز الكاتيونات الحرة في المحلول فإن جذور النبات لها القدرة على إمتصاص العناصر في صورة مخلبية وأيضا لها القدرة على إستخلاص العنصر من المادة الخلبية ومثال ذلك قدرة المواد المخلبية Fe^{3+} chelators التي تفرز بواسطة الجذور على إذابة الحديديك Fe^{3+} من المعادن وبالتالى زيادة صلاحية هذا العنصر للنبات لأن جذور النبات لها القدرة على إختزال الحديديك

Fe^{+3} إلى حديدوز Fe^{+2} (Fe^{2+} المخلبى أقل ثباتا من Fe^{3+} المخلبـــى) كمـــا أن إستخلاص العنصر من المادة الخلبية يتم عن طريق تفـــاعل الإخـــتزال علـــى الجذور. أيضا تعمل إضافة المواد المخلبية إلى التربـــه علـــى زيـــادة حركـــة العنصر وذلك عن طريق التأثير على الخطوات 1, 2, 3 فى الشكل رقم (2-2).



شكل (2-2) :الخطوات الخمس الضرورية لحركة العنصر من مكونات التربة الصلبة إلـــى الـــنـــبات .

v . إنتقال العنصر داخل النبات Translocation in plant

إنتقال العناصر من الجذور إلى قمة النبات يعتبر الخطوة الأخيرة فى صلاحية العناصر وهى عملية بيولوجية تخرج عن نطاق كيمياء التربه . وعدد من العناصر الصغرى وبالذات العناصر التى توجد فى التربه على صورة كاتيونات لاتنتقل إلى قمة النبات بسهولة ولذلك فإنه من الملاحظ أن بعض العناصر مثل النحاس ، الرصاص والكادميوم تتجمع فى أو على جذور النباتات. وسلوك إنتقال العناصر داخل النبات يعتبر عملية معقدة وغير مفهومة لكثير من العناصر الهامة فى البيئة ولكن بعض الخصائص الكيميائية للتربه مثل القلوية ومستوى الفوسفات ونسبة التشبع بالقواعد يمكن أن تؤثر على إنتقال العناصر إلى قمة النبات . والثلاث خطوات الأولى مجتمعة (Desorption, Diffusion, Sorption) تصف حركة mobility العنصر فى التربه وبالتالى تؤثر مباشرة على صلاحية هذه العناصر للنبات شريطة ألا تعمل جذور النبات على تغيير كيمياء منطقة الجذور Rhizosphere . ولذلك فإن إختبار التربه الجيد هو ذلك الإختبار الذى ينجح فى قياس حركة العناصر فى التربه وأيضا صلاحيتها بالنسبة للنبات .

مما سبق ذكره نجد أن التربه تتحكم فى صلاحية العناصر عن طريق الحد من حركة هذه العناصر (الخطوات 1, 2, 3) . التربة أيضا تؤثر على إمتصاص العناصر بواسطة الجذور (خطوة 4) وذلك عن طريق التحكم فى الصورة الكيميائية للعنصر (species) فى المحلول الأرضى . أيضا قد تؤثر التربه على إنتقال العناصر داخل النبات طالما أن النبات يكون حساسا لصورة العنصر الذى يمتصه ومثال ذلك الحديد الممتص على صورة بيكربونات من المحلول الأرضى يكون غير متحرك immobile ويتجمع فى الجذور ولا ينتقل

إلى قمة النبات . ومثال آخر هو ضعف حركة عنصرى الزنك والرصاص من جذور النبات التى تحتوى على كميات كبيرة من الفوسفات . ويتضح من ذلك أن تفاعلات الترسيب الكيميائية قد تحد من إنتقال العناصر من جذور النبات إلى القمة .

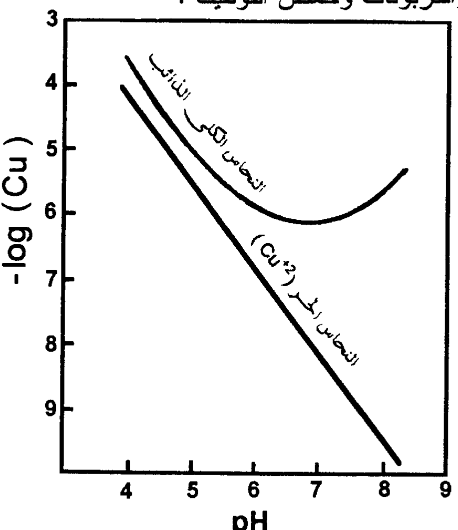
ب .تأثير صور العناصر على صلاحيتها للنبات

Speciation and Availability

تتواجد العناصر الفلزية واللافلزية فى أكثر من صورة مؤكسدة oxidation state وكذلك تتواجد على شكل معقدات ذائبة عضوية وغير عضوية . ووصف صورة العنصر التى يتواجد فيها فى المحلول يسمى speciation فكل عنصر يميل إلى تكوين صور species معينة . وتتواجد العناصر فى المحلول الأرضى فى أكثر من صورة species نظرا لإحتواء المحلول الأرضى على كثير من Ligands العضوية (Fulvic acid) وبيكربونات HCO_3 وكربونات CO_3 وهيدروكسيل OH^- وأنيونات قادرة على تكوين مركبات ذائبة مع الكاتيونات الفلزية . وتكوين المعقدات الذائبة فى المحلول الأرضى يؤدى إلى زيادة حركة العنصر mobility وبالتالى يؤدى فى النهاية إلى تجمع هذا العنصر داخل النبات .

يزيد تركيز كل من الهيدروكسيل و CO_3^-, HCO_3^- والمادة العضوية بزيادة درجة حموضة التربة (pH) وفى نفس الوقت نجد أن إدمصاص الكاتيونات الفلزية على سطوح المعادن والمادة العضوية يزيد بزيادة pH التربه ونتيجة لذلك فإن الذائبية الكلية للفلز تمر بمرحلتين : المرحلة الأولى وفيها يقل تركيز العنصر في المحلول حتى $pH = 6.7$ ثم يزيد التركيز ثانية نتيجة تكون المعقدات الذائبة عند pH أعلى . والشكل رقم (3-2) يظهر سلوك النحاس الذى

يعتبر مثالا للكاتيونات الفلزية التى لها القدرة على تكوين معقدات ذائبة مع الهيدروكسيل والكربونات وحمض الفولفيك .



شكل (2-3): تأثير pH التربة (تحتوى على ٣٢٠ جزء فى المليون Cu) على التركيز الكلى للنحاس الذائب وكذلك النحاس الحر $Free\ Cu^{2+}$

تؤثر صور العناصر فى التربة على صلاحيتها للنبات ومثال ذلك وجود علاقة إرتباط قوية بين الكمية الممتصة من Cd^{2+}, Cu^{2+} بواسطة جذور النبات وتركيز الكاتيونات الحرة فى المحلول الأرضى . وعند إضافة المادة العضوية إلى التربة يزيد إمتصاص Cu^{2+} بواسطة الجذور بغض النظر عن تركيز النحاس الحر $Free\ Cu^{2+}$ فى المحلول الأرضى . ونستنتج من ذلك – على الأقل بالنسبة للنحاس – أن المادة العضوية الذائبة عملت كحامل للكاتيونات "cation carrier" مما يسهل عملية الإنتشار من حبيبات التربة إلى الجذور . وهذا يفسر وجود تركيزات عالية من المعقدات العضوية مع النحاس بالمقارنة بتركيز النحاس الحر (شكل 2-3) .

ويتضح مما سبق أن كلا من عامل الشدة intensity factor (ممثلا بتركيز العنصر فى المحلول) وعامل السعة capacity factor (ممثلا بالتركيز الكلى للعنصر الذائب) يعتبران غاية فى الأهمية للنظام البيولوجى . وبالنسبة للكاتيونات الفلزية فى الأراضى فإن القاعدة العامة التالية توضح العلاقة بين صلاحية العنصر للنبات وصورة هذه العناصر .

قاعدة Rule
تتوقف سمية النباتات والكائنات الحية الدقيقة على تركيز الكاتيون الحر فى المحلول وذلك فى المدى القصير أما فى المدى الطويل فإن إمتصاص النبات للعنصر يتوقف إلى حد كبير على التركيز الكلى للعنصر فى المحلول وكذلك على قدرة التربة على الإحتفاظ بهذا التركيز .

٢. حركة العناصر فى التربة Mobility of Elements in Soils

أ. العوامل المؤثرة على حركة العناصر فى التربة
Factors controlling mobility of elements in soils

تتأثر حركة العناصر فى التربة على العوامل الهامة التالية :

١.الشكل الكيميائى وطبيعة العنصر
The chemical form and nature of the element

تتميز أغلب العناصر الكاتيونية الصغرى بضعف الحركة Low mobility فى التربة وذلك لأنها تدمص بقوة على المعادن ومادة الأرض العضوية أو لأنها تترسب على صورة أكاسيد وكربونات وكبريتات . وبعض العناصر التى توجد فى صورة آنيونية مثل البورون تكون متحركة نسبيا بينما بعض العناصر

الأخرى مثل الفوسفور تعتبر غير متحركة لأنها تترسب فى صورة غير ذائبة وترتبط بقوة على سطوح المعادن . وشكل (2-4) يوضح تقسيم العناصر الهامة فى التربه على أساس نصف القطر الأيونى والتكافؤ . وتنقسم العناصر إلى المجاميع التالية :

مجموعة ١ : كاتيونات ذائبة ضعيفة التأدرت

مجموعة ٢ : كاتيونات ذائبة قوية التأدرت

مجموعة ٣ : هيدروكسيدات سهلة الترسيب

مجموعة ٤ : آنيونات ذائبة

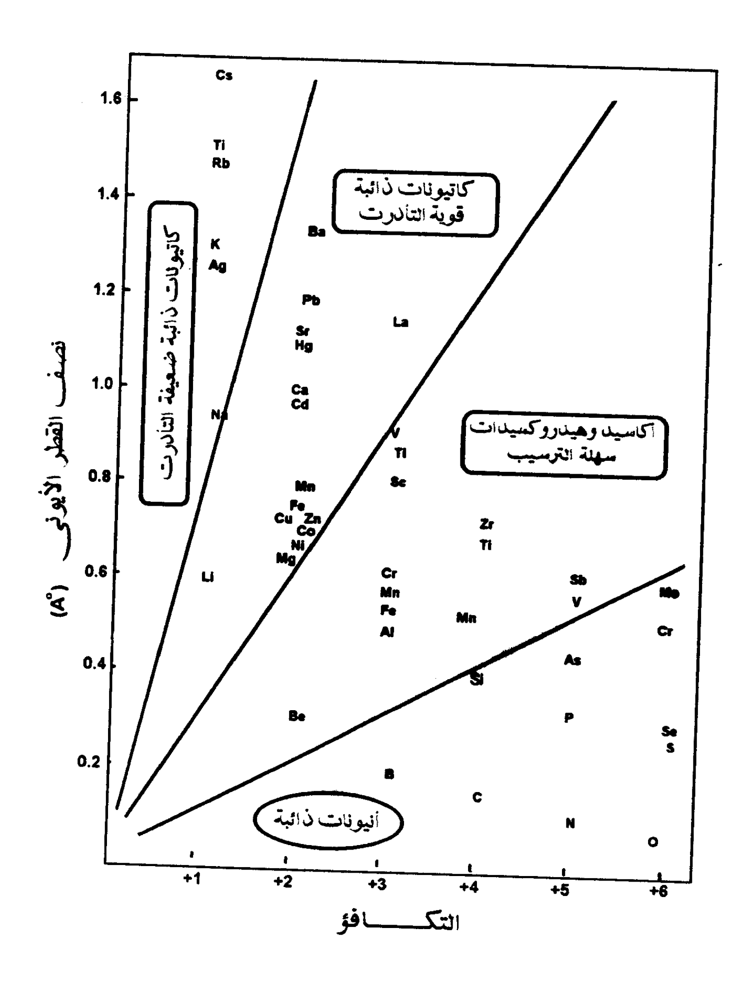
وتتحدد درجة تأدرت العناصر فى هذه المجاميع تبعا للجهد الأيونى (التكافؤ/نصف القطر) ويمكن إستخدام الشكل رقم (2-4) للتنبؤ بالصورة الكيميائية للعنصر وإن كان تقدير حركة العناصر يتطلب أيضا معرفة خصائص التربة . وعموما فإن حركة عناصر المجاميع الأربعة فى التربة يمكن تقسيمها كما يلى :

مجموعة ١ : ممسوكة بقوة على معادن الطين والهيومس .

مجموعة ٢ : متبادلة ومتحركة نوعا ما بإستثناء الكاتيونات التى تدمص بقوة مثل Cu^{2+}, Pb^{2+}.

مجموعة ٣ : غير متحركة مثل الأكاسيد غير الذائبة .

مجموعة ٤ : متحركة بإستثناء الآنيونات التى تمتص بقوة مثل الفوسفات.



شكل (2-4): تقسيم العناصر إلى أربعة مجموعات على أساس الشحنة ونصف القطر (Millot, 1970) .

ب .التركيب الكيميائى والمعدنى للتربة

The chemical and mineralogical nature of the soil

تصبح العناصر أقل حركة فى الأتربة التى تحتوى على كمية كبيرة من مواقع الإمتصاص وكذلك فى الأتربة التى تكون خصائصها الكيميائية تشجع على ترسيب هذه العناصر . فأكاسيد الحديد والألومنيوم والمنجنيز تحتوى على مواقع إمتصاص للعناصر سواء فى صورة آنيونية أو كاتيونية . معادن الطين السليكاتية تحتوى على مواقع تبادل للكاتيونات وبعض مواقع إمتصاص على حواف المعدن لكلا من الكاتيونات والآنيونات. الألومنيوسليكات غير المتبلورة (الألوفان) تمتلك كميات كبيرة من مواقع الإمتصاص لكلا من الكاتيونات والأنيونات . وأيضا مادة الأرض العضوية تدخل فى تفاعلات الإدمصاص . وبوجه عام فإن الأراضى الغنية بالطين والأكاسيد والهيومس لها القدرة على مسك العناصر الدقيقة بقوة .

أيضا تؤثر الصفات والظروف الكيميائية للتربه على إمتصاص العناصر . فالفلزات الكاتيونية تدمص بدرجة أكبر وتترسب على صورة أكاسيد وهيدروكسيدات وكربونات فى درجات ألـ pH العالية بينما الصور الآنيونية مثل الموليبيدات والسيلينيت تدمص وتترسب عند ألـ pH المنخفض .

يصاحب الظروف القلوية فى التربة إرتفاع مستوى الصوديوم والبوتاسيوم بالنسبة للكالسيوم والماغنسيوم ولأن كثير من الآنيونات يكون مركبات ذائبة مع الصوديوم والبوتاسيوم بدرجة أكبر من الكالسيوم والماغنسيوم فإن قلوية التربه غالبا ماتكون مصحوبة بزيادة حركة الآنيونات ومثال ذلك سهولة غسيل الموليبيدات والبورات من الأتربه القلوية فى المناطق الجافة . أيضا القلوية قد تساعد على حركة كاتيونات الفلزات مثل النحاس لأن الظروف القلوية تساعد على تكوين معقدات الفلزات مع المادة العضوية والهيدروكسيل .

ملوحة التربه تؤدى إلى زيـادة أيونـات الهاليدات وبخاصة الكلوريـدات التى لها القـدرة علـى تسهيل حركة بعض العناصر الثقيلة (Cd, Pb, Hg) وذلك بتكويـن أزواج الأيونـات Soluble-metal chloride . جـهد الأكسـدة والإختزال يؤثر بدرجة كبيرة على حركة العناصر . فبعض العنـاصر تكـون أكثر ذائبية وحركة فى الحالة المؤكسدة أكثر من المختزلة والعكس ومثال ذلـك . Cr, Mn, Se

ونجـد أن العنـاصر التـى تسـمى (Hg, Cu, Pb, Cd, Zn, As, Se) chalcophiles تكون معادن الكبريتيدات غير الذائبة فى الظـروف المختزلـة ولذلك فإن حركة هذه العناصر تكون ضعيفة جدا تحت الظروف الإختزالية .

جـ .الخواص الفيزيائية والبيولوجية للتربه

The Physical and Biological Environment of the Soil

كثير من العناصر توجد بكميات كبيرة فى التربه وتلوثها نتيجـة النشـاط الصناعى والنشاط الزراعى وأيضا نتيجة لضعف حركة هذه العناصر . ومثـال ذلك عنصرى النحاس والرصاص . فالمواقع التى تم إستخدام كبريتات النحـاس وزرنيخات الرصاص Lead arsenate فيها كمبيدات منذ ثلاثون عاما مـازالت تحتوى على كميات من هذين العنصرين على سـطح التربـه . وحتـى فـى المناطق الرطبة التى يكون فيها الغسيل شبه مستمر . فإن إزالة هذه العنـاصر من التربة قد يأخذ آلاف السنين .

وبوجه عام لوحظ مايلى :

أ) تحتوى الأتربة الغنية بالطين السليكاتى والأكاسيد على تركيزات عالية مـن العناصر الصغرى بالمقارنة مع الأتربة خشنة القوام مثل الأتربة الرمليـة والحصوية .

ب)الأتربة الغنية بالهيومس تحتوى على كميات كثيرة من العناصر الصغرى.

ج)الأتربة ذات ألـ pH العالى تحتوى على تركيزات أعلى لمعظم العناصر الصغرى من الأتربة التى تأثرت طبيعيا بالمطر الحمضى .

دراسة أحد العناصر المتحركة The Case of Mobile Elements

سوف نقوم الآن بدراسة وتحليل أحد الأيونات التى يحدث لها عكس الإدمصاص reversibly adsorbed ويتميز بسرعة الحركة فى التربة . ومثال ذلك الكادميوم وهو يعتبر من العناصر السامة الذى يدمص على سطوح الأتربه الحمضية والمتعادلة عن طريق التبادل الكاتيونى وقد يترسب على صورة كربونات وفوسفات فى الأتربه القاعدية والجيرية وسوف نتناول غسيل هذا العنصر خلال التربه على أساس أن ميكانيكية إمتصاصه على سطح التربه تتم عن طريق التبادل الكاتيونى .

مــثـــــال :

فى تربه حمضية طينية ذات سعة تبادلية كاتيونيـــة 50 mmoles / kg وتحتل مواقع التبادل فيها أيونات الكالسيوم Ca^{2+} . أحد أملاح الكـــادميوم الذائبة $Cd(NO_3)_2$ لوثت سطح هذه التربة فى الحقل . وللتخلص من هـــذا الملح أستخدم $0.01M\ Ca(NO_3)_2$ لغـســيل أملاح الكادمـــيــوم من علــى سطح التربة بإعــتــبار أن كلا من Ca^{2+}, Cd^{2+} لهما نفــس القــدرة فــى التنافس على مواقع التبادل . والسؤال الآن ماهى كمية محلـول $Ca(NO_3)_2$ التى يجب إضافتها إلى سطح التربة لغسيل الكادميوم وتحريكه إلى عمق 1 متر فى التربة ؟

للإجابة على هذا السؤال يجب أولا تعريف K_s بالنسبة للتبادل بيــن Ca^{2+}- Cd^{2+} ومعادلة التبادل التى تصف K_s هى :

$$K_s = \frac{N_{Cd}\left[Ca^{2+}\right]}{N_{Ca}\left[Cd^{2+}\right]} \approx 1 \ .... (1)$$

حيث N_{Ca}, N_{Cd} يمثلان جزئى مواقـــع التبـــادل المملـــوءة بأيونـــات الكادميوم والكالسيوم. وقيمة K_s المقدرة = ١ تقريبـــا طالمـــاأن ألــــ pH منخفض ولايوجد أنيونات (مثل الكلوريد) قادرة على عمل معقدات ذائبـــة مع الكادميوم وذلك لأن إنخفاض درجة الحموضة (pH) يثبـــط تفـــاعلات الإمتصاص والترسيب للكادميوم .

وعند تساوى شحنات الأيونات المتبادلة فإن جزئـــى مواقـــع التبـــادل المحتلة بواسطة Ca^{2+}و Cd^{2+} يمكن حسابها كما يلى :

$$N_{Cd} = m_{Cd} / CEC \quad , \quad N_{Ca} = m_{Ca} / CEC$$

حيث m_{Ca}, m_{Cd} هى مكافئات (moles of charges) هذه الفلزات على مواقع التبادل فى التربة . وعليه تصبح معادلة (١) كما يلى :

$$K_S = \frac{m_{Cd}\,[Ca^{2+}]}{m_{Ca}\,[Cd^{2+}]} \approx 1 \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

حيث أن [Ca^{2+}] أصبح ثابت وذلــــك نتيجــة إســتخدام 0.01 M $Ca(NO_3)_2$ فى التربة ، $m_{Ca} >> m_{Cd}$

فإنه يمكن إحلال [Ca^{2+}] ، m_{Ca} والتعبير عنهما بدلالة N (عياريــــة المحلول) ، السعة التبادلية الكاتيونية [CEC] علـــى التوالـــى وتصبــح المعادلة (2) كما يلى :

$$m_{Cd} = CEC \left(\frac{K_s}{N} \right) [Cd^{2+}] \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

وقيم المتغيرات فى المعادلة (3) هى :

CEC = 0.05 moles / kg
K_S = 1.0 (Unitless)
N = 0.02 moles (of cation charge) / liter

وبالتعويض عن هذه القيم فى معادلة (3) نجد أن :

$$m_{Cd} = 2.5\,[Cd^{2+}]$$

حيث 2.5 يمكن تعريفها على أنـــها معـــامل التوزيـــع distribution coefficient (K_d) لهذا النظام لأنه يحدد كميا العلاقة بين تركيز الكادميوم فى المحلول الأرضى وكمية الكادميوم المدمصة على مواقع التبـــادل فـــى التربة ووحدات K_d هى (Liter / kg) .

ولحساب سرعة حركة عنصر الكادميوم فى التربة إلى أســـفل فـــى الحالة المشبعة V_{cd} بالمقارنة إلى سرعة حركة الماء (V) تستخدم المعادلة التالية:

$$\frac{V_{Cd}}{V} = \frac{1}{\left[\, 1 + (\rho_B / \phi)\, K_d \,\right]} \;\ldots\ldots\ldots (4)$$

حيث ρ_B تمثل الكثافـــة الظاهريـــة للتربـــة ، ϕ تمثـــل المســـامية porosity للتربة .

وبإفتراض أن : $\phi = 0.42$, $\rho_B = 1.5 \text{ g cm}^3$

فإن المعادلة (4) تصبح :

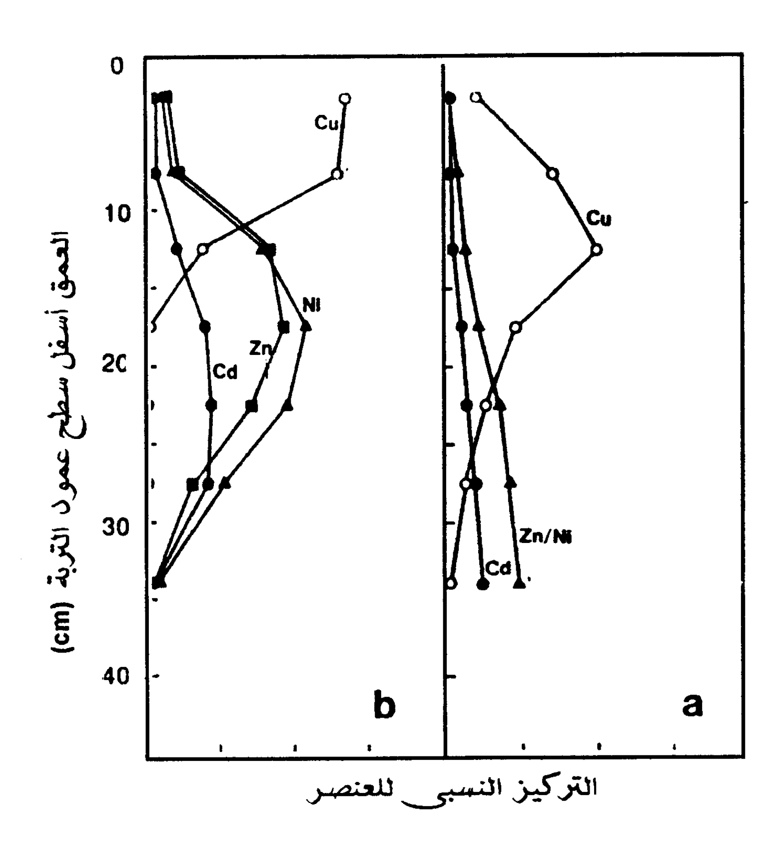
$$\frac{V_{Cd}}{V} = \frac{1}{[1 + (1.5 / 0.42)\ 2.5]} = 0.10 \ldots\ldots (5)$$

وهذه القيمة تعنى أن سرعة غسيل الكادميوم يجب أن تكون حوالى 10% من سرعة الغسيل للماء وذلك عند إستخدام نترات الكالسيوم (0.01 M) .

ومن هذه النتائج يتضح أن محلول $Ca(NO_3)_2$ المستخدم فى الغسيل يجب أن يصل إلى عمق 10 متر وذلك لكى يدفع أيونات الكالسيوم إلى أسفل لعمق 1 متر . ولأن مسامية التربة هى 0.42 فإن عمق 10 متر من المحلول فى التربة يكافىء حوالى 4.2 m عمق الماء المضاف .
وإضافة هذا القدر من الماء إلى التربة فى المناخ المعتدل عن طريق الأمطار يستلزم سنوات عديدة . وعليه فإن غسيل الكادميوم من التربة لعمق 1 متر يحتاج إلى عشرات السنين .

فى تجربة لغسيل الأملاح من تربة حمضية بإستخدام $CaCl_2$ 0.01 M ، أوضحت النتائج أن أيونات $Cd^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}$ تحركت لمسافة أكثر من 30 سم فى العمود column بعد حوالى 7 ساعات من الغسيل .فى حين أن حركة النحاس Cu^{2+} كانت أبطأ من العناصر الأخرى وذلك لمقدرة النحاس على الإمتصاص بقوة على سطوح الطين والهيومس والأكاسيد . وعند إضافة $Ca(OH)_2$ إلى التربة ورفع ألـ pH إلى 6.5 والغسيل وجد أن التربة أحتفظت بقوة بهذه العناصر $(Cd^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+})$ في العمود حتى بعد الغسيل لمدة 7 ساعات. ويتضح من ذلك أن أضافة الجير ورفع درجة الحموضة أدى إلى خفض حركة العناصر وصلاحيتها في التربة (شكل 2-5) .

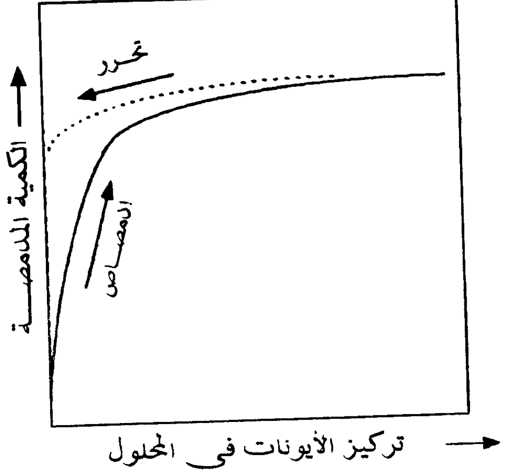
وهجـرة وحـركة الكاتـيـونـات Ni, Zn, Cd تـتوقـف إلى حـد كبـير عـلى التـبـادل الكاتـيونى فى الأعـمدة ويمكـن التـعـبـير عـنها بإسـتخـدام المـعـادلة رقـم (5) ولكن بالنسـبة للكاتيونـات التـى لايحدث لها عكس إدمصاص nonreversible chemisorption لايمكن تطبيـق هذه المعادلة. وخطورة إستخدام المعادلة (5) حتى بالنسبة للكادميوم فى أنـها لاتأخذ فى الإعتبار كمية العنصر المضافة إلى التربة ، فإضافة كميات صغـيرة من العنصر إلى التربه سيؤدى إلى تنشيط عمليات الإمتصاص والخلب وسـوف يؤدى ذلك إلى خفض حركة العناصر بدرجة أكبر من القيم المتحصـل عليـها بواسطة المعادلات التى تعتمد على تـفاعـلات التـبادل الكاتـيونى غـير الإخـتـيارية non selective cation exchange reactions .



شكل (5-2) : التركيـزات المدمصـة من عـناصر $Cd^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ عـلى عـمـود التربة حيث تمت إضافة هذه العنـاصر إلـى سـطح التربـة وغسيلها بواسطة $0.01M\ CaCl_2$. (a) يمثل تربة بدون إضافة جـير ، (b) تمثل التربة بعد إضافة الجير حتى درجة حموضة 6.5 .

العناصر غير المتحركة The Case of Immobile (Fixed) Elements

سوف ندرس بالتفصيل الآن صور الكاتيونات غير المتحركة مثــــل Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cr^{3+} وكذلك آنيون الفوسفات الذى يرتبط بقوة بالمعادن ويســـلك ســـلوك الأيونات غير المتحركة . وتشترك جميع هذه الأيونات فى خاصية واحدة وهى أن منحنيات الإدمصاص الخاصة بها تكون غير عكســـية not reversible مـــع الزمن . ويمكن إستخدام معادلة لانجموير للتعبير عن منحنيـــات الإدمصـــاص لهذه الأيونات ، ولكننا نجـــد أن منحنيـــات عكـــس الإدمصـــاص desorption isotherm لاتنطبق على منحنيات الإدمصاص adsorption isotherm ويطلـــق على هذا السلوك غير المتوازن hysteresis (شكل 2-6) وتكمن أهمية التفـــاعل غير العكسى كما هو موضح بالشكل (2-6) أن الأيونات الممتصة لا يمكن لـــها أن تتحرر desrbed عندما ينخفض تركيز الأيونات فـــى المحلـــول . وهـــذا السلوك بالقطع يختلف عن النموذج الخاص بالتبادل الكاتيونى والذى سبق الكلام عنه سابقاً .



شكل (2-6): شكل منحنى الإدمصاص وعكس الإدمصاص للأيونات المدمصة بقـــوة مثـــل الفوسفات .

وبأخذ الفوسفات كمثال للعناصر غير المتحركة يمكن إعتبار أن هذا الآنيون يدمص تبعاً لمعادلة لانجموير .

$$Q = \frac{Q_M \; [P]}{C + [P]}$$

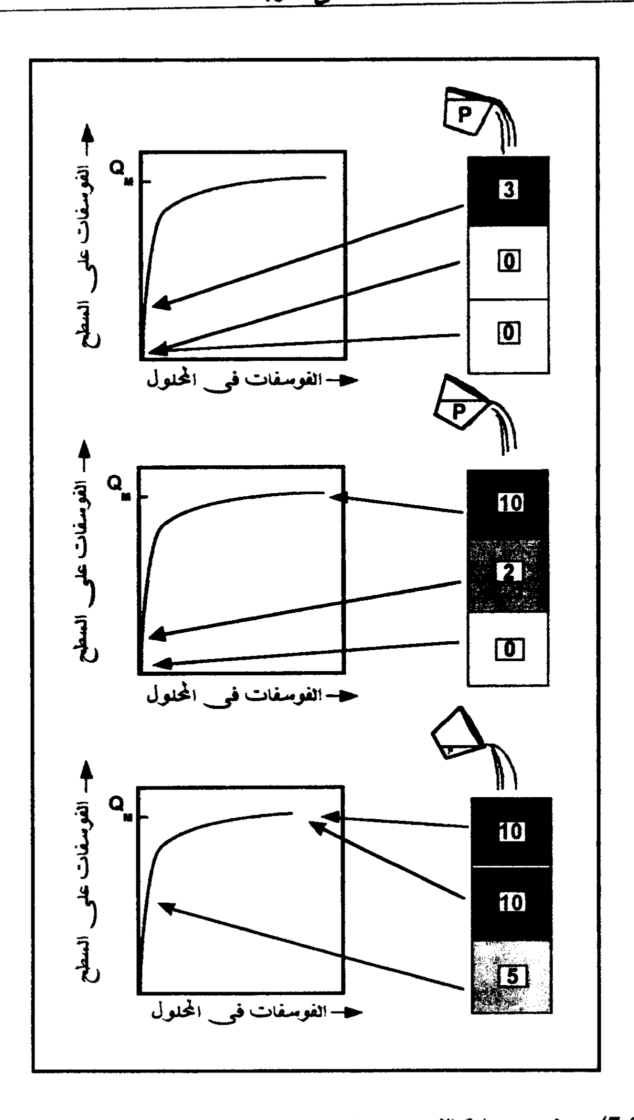
حيث Q هى كمية الفوسفات الممتصة على التربة عند الإتزان فى وجـــود تركيز من الفوسفور [P] ، Q_M هى الكمية العظمى من الفوســفات الممتــص وتقدر بعدد مواقع الإرتباط الموجودة على السطح ، C ثابت الإرتباط وهو دالة لدرجة الحموضة pH .

ومنحنى الإدمصاص فى التربة غالباً مايكون من النــوع (high affinity H isothern) مثل الموجود فى شكل (2-6) ولــذلك فــإن الحــركة الســفـــلى للأيونات التى تســلك ســلوك الأمتصاص غير العكسى وتلك التى ترتبط بقـوة على السطوح يمكن تقديرها بإستخدام نموذج "tipping bucket" . وهذا النموذج يصور الطبقات فى عمود التربة على أنها مجموعة مـــن الأوعيـــة الفارغـــة المتلاصقة ببعضها وكل وعاء يمثل السعة الإمتصاصية لكل طبقة . وبإضافـــة الفوسفات إلى الطبقة السطحية فإن الوعاء الأعلى يجب أن يمتـــلأ أولاً حتـــى يمكن للوعاء الذى يليه أن يستقبل الفوسفات من الطبقة العلوية الملاصقة لـــه . وتغير شكل منحنى الإدمصاص لكل طبقة من طبقات الأرض نتيجـــة حركـــة الفوسفات لأسفل يمكن تمثيله تخطيطياً فى الشكل (2-7) .

ويعتبر هذا النموذج مناسب للعناصر التى تمسك بقـــوة علـــى الأرض لأن قليل جداً من العنصر المدمص يتبقى فى المحلول الأرضى ولكن بعد أن يتم

تشبع الطبقة المدمصة بأقصى سعة لها كما هو موضح بالشـــكل رقـــم (2-7) .

وفى هـــذا النموذج لايـــتـــم غسيل العنصر إلى الطبقة السفلى إلا بعد أن يصل تركيز العنصر فى الطبقة الأعلى إلى أقصى قيمة سعة إدمصاصية لها ($Q = Q_M$) . ويوجد زيادة من العنصر المدمص. وهذا النموذج كما نرى يختلـــف تماماً عن نموذج الغسيل للأيونات المتحركة والذى يعتمد على التبادل الأيونى . حيث نجد أن الحركة تتم وتكون واضحة بدون أن يحدث تشبع لمواقع التبـــادل بواسطة العنصر المدمص .



شكل (2-7): يوضح زيادة الفوسفات المدمص على عمود التربة وذلك بزيادة كمية الفوسفت المضافة إلى السطح الموقع على منحنى الإدمصاص والكمية النسبية من الفوسفات الممتص موضح لكل طبقة من طبقات التربة . (Q_M = السعة الإمتصاصية القصوى وهى 10 units)

وإنه لمن المفـيد الآن أن نعطى مثالاً بسيطاً لتوضيح كيفية تطبيق نموذج tipping bucket .

مثـــال :

نفترض أن تربة متجانسة وعميقة سوف يتم إستخدامها كموقع للتخلص من الماء المتخلف عن الصناعة waste water والذى يحتوى على 10 mg / liter من الفوسفور الذائب فى صورة فوسفات . وتـم عمـل منحنيـات الإدمصاص لهذه التربة وقدر السعة الإمتصاصية لها Q_M = 200 mg P / kg soil . وكمية الماء التى يتم إلقاءها فى التربة تـقـدر بـــ 600 liter يومياً توزع بالتساوى على مساحة 70 m^2 . إحسب عمق حركة الفوسـفات فى التربة بعد عشر سنوات . وإذا فرض وجود بئر عمقه 10 meter علـى حافة هذه المساحة . هل تعتقد أن هذا البئر سوف يصبح ملوثاً بالفوسفات؟

الحـــل :

حساب كمية الفوسفات الكلية المضافة للمساحة المستخدمة :

حيث أن كمية المياه التى يتم التخلـص منـها يوميـاً = 600 liter

وتحتوى على 10 mg P / liter

600 liters / day x 10 mg / liter = 6000 mg P / day

ويصبح "P load" فى عشر سنوات :

6000 mg P / day x 365 days x 10 = 21.9 x 10^6 mg P

ولأن السعة الإمتصاصية القصوى للتربة = 200 mg P / kg

فإن وزن التربة الذى يمكنه إمتصاص الكمية الكليــة مــن الفوســفور المضاف يصبح:

$$\frac{21.9 \times 10^6 \text{ mg P}}{200 \text{ mg P / kg soil}} = 1.10 \times 10^5 \text{ kg soil}$$

وهذا الوزن يجــب تحويــــله إلــى حجــم بإســتخدام الكثــافــة الظــاهــرية والتى تــقــــدر بـــ $1.5\ g / cm^3$ (1.5 kg / liter) وعلــى ذلك فإن حجم التربة الذى يمكنه إمتصاص الكمية الكلية مــــن الفوســفور المضاف يصبح :

$$\frac{1.10 \times 10^5 \text{ kg soil}}{1.5 \text{ kg / liter}} = 7.3 \times 10^4 \text{ liters} = 73\ m^3$$

وحيث أن waste water تم توزيــعه علــى مســـاحة $70\ m^2$ فــإن عــمق إختراق الفوسفات أسفل السطح يمكن حسابه وذلك بقســمة حجــم التربة المشبع بالفوسفات على المساحة المستخدمة .

$$\frac{73\ m^3}{70\ m^2} \approx 1 \text{ meter}$$

وبذلك نجد أن الفوسفات يمكن أن يتحرك لعمق متر واحد بعد عشـــر سنوات وبذلك لايصبح البئر الملاصق للمساحة المستخدمة عرضة للتلــوث بالفوسفات . وفى حالة عنصر مثل NO_3 فإن البئر قد يصبـــح عرضـــة للتلوث لأن NO_3 يعتبر آنيون متحرك very mobile .

٣. خواص العناصر الهامه فى التربه

Properties of Individual Elements Important Soil

وصف خصائص العناصر الموجوده فى التربه يعتبر غايه فى الأهميه لأن هذه العناصر ضروريه للحياه وقد تكون أيضاً مدمره (toxic) للحياه . الجـدول رقم (2-1) يوضح الوظائف البيولوجيه لهذه العناصر ومستويات السميه فيـها . والعناصر التى تكون سامه للحيوان ولا تكون سامه للنبات تمثل خطراً داهمـا على صحة الأنسان لأن هذه العناصر تتجمع فى النباتات وإلى مستويات كبيره بدون أن تسبب لهذه النباتات أيه أضرار ويمكن أن تكـون سـامه للحيوانـات وللإنسان . ولذلك فإن النبات بالنسبة لهذه العنـاصر لايمكـن أن يلعـب دور الإنذار الحيوى biological alarm لتحذير الإنسان من الضرر الـذى يمكـن أن ينجم عن استخدامه . وتقييم السميه phytotoxicity الموجود فى الجـدول رقـم (2-1) يجـب أن يـسـتخـدم بحـذر لأنه قد يختلف عن واقع الحـال فـى الحقل فمثلا يقيم المنجنيز على أن سميته للنباتات منخفضـه low فـى حيـن سـميه المنجنيز أمر شـائع الحـدوث لأن تركـيزات كـبيـره من المنجنيز يمكن أن تـتـواجد وخاصه فى الأتـربه الغدقه . وعلى النقيض من ذلك نجد أن الكروميوم والرصاص يقيمان على أنـهما متوسـطا السـميه ولأن هـذان العنصران يتواجدان بصورة غير ذائبه فى التربه فإن السميه الناتجـه عنـهما نادرا ما تحدث.

وفى الصفحات التاليه سوف يتم مناقشة كيمياء العناصر الهامه فى التربـه وسوف نستخدم متوسط (average) التركيزات الموجوده فى التربه وهذا بالقطع لايدل على الأختلافات الكثيره التى يمكن أن تتواجد فى أنواع التربه المختلفه على مستوى العالم .ويمكن استخدام التعريف التالى لحساب محتوى التربه مـن العناصر الى وحدات :

1ppm = 2 kilograms of element per hectare (15cm deep)

أ . الفضـــــة Silver

تعتبر الحالة المؤكسدة Oxidation state الثابته للفضه هى 1+ وحيـــث أن كاتيون الفضه Ag^+ يمتلك نصف قطر كبير فإنه لاينحل مائيا hydrolyze الـــى Ag OH الا فى الـــ pH المرتفع . ويترسب Ag_2O عند pH مرتفع ويصل الـــى الحدالأدنى للإذابه قريبا من pH = 12 . ويعتـــبر كـــاتيون الفضـــه Ag^+ هـــو الصوره الهامه الذائبه فى مدى الـــ pH الطبيعى لمعظم الأتربه . وعند درجات pH المنخفضه فإن عنصر الفضه يكون متوسط الحركه medium mobility فى الأتربه ويمتص اختياريا على مواقع التبادل الموجوده علـــى ســـطوح الطيـــن والأكاسيد والهيومس . أما عند درجة الحموضه pH المتعادلة والقلوية يصبـــح كاتيون الفضة ضعيف الحركة جداً وذلك لأن أمتصاص العنصر على المعـــادن والماده العضويه يزيد بإرتفاع درجة الحموضه pH . يعتبر أيون الفضـــه soft acid وتبعا لقواعد لويس فإنه يميل الى الإتحاد مع soft bases وخاصة المجاميع التى تحتوى على كبريت مثل الكبريتيد sulfide ، sulfhydryl ولما كانت مـــادة الأرض العضويه تحتوى على مجاميع sulfhydryl فـــإن أيـــون الفضـــه Ag^+ يتواجد مع الجزء العضوى من التربه . وتحت الظروف اللاهوائيه فى التربـــه فإن الكبريتيد يرسب الفضه Ag^+ على صورة مركب صلب غير ذائب وبالتالى تصبح حركة Ag^+ ضعيفه جداً. الأتربه العضويـــه peaty soils قـــد يصـــل محتواها من الفضه الى 1ppm وعامه فان المستويات العاليه من الفضـــه فـــى الأتربه (>10ppm) تدل على أن التربه قد تلوثت بفعل النشاط الإنســـانى مثـــل المناجم mining .

مدى محتوى التربه من الفضه = 0.03-5ppm

جدول (1-2) : الوظائف البيولوجيه وسميه العناصر الصغرى الهامه

العنصر Element	الوظيفه الحيويه Biological Function	السميه Phytotoxicity
Ag Silver	None Known	H (5-10)
As Arsenic	None Known in animals. Constituent of phispholipid in algae and fungi	MH (5-20)
B Boron	Essential to plants Phosphogluconate constituent	M (50-200)
Ba Barium	None Known	L (500)
Be Beryllium	None Known	MH (10-50)
Cd Cadmium	None Known	MH (5-30)
Co Cobalt	Essential for mammals. Cofactor in numerous enzymes. Role in symbiotic N_2 fixation	MH (15-50)
Cr Chromium	May be involved in sugar metabolism in mammals	MH (5-30)
Cu Copper	Essential to all organisms. Cofactor in redox enzymes O_2 - transport pigments	MH (20-100)
F Fluorine	Strengthens teeth in mammals	LM (50-500)
Hg Mercury	None Known	H (1-3)
Mn Managnese	Essential to all organisms. Cofactor in numerous enzyms. Involved in H_2O - splitting reaction of photosynthesis.	LM (300-500)
Mo Molybdenum	Essential to almost all organisms. Enzyme Cofactor in N_2 fixation and NO_3^-	M (10-50)
Ni Nickel	None Known in mammals. May be essential to plants. Found in urease enzyme	MH (10-100)
Pb Lead	None Known	M (30-300)
Sb Antimony	None Known	M (150)
Se Selenium	Essential for mammals and some plants	MH (5-30)
Tl Thallium	None Known	MH (20)
V Vanadium	Required by green algae; may be involved in N_2 fixation. Porphyrin and heme constituent	H (5-10)
Zn Zinc	Essential to all organisms. Cofactor in numerous nzymes	LM (100-400)

ب . الزرنيخ Arsenic

يتواجد الزرنيخ As فى التربه على الصـــــوره المؤكســـده 3,+5+ وتحـــت ظروف الأختزال القويه يحتمل وجود الزرنيخ فى الحاله المؤكسده 0 ,3- ويعتبر arsenite (+3) هو الحاله المختزله للزرنيخ وغالبا ما يتواجد فى الأتربه تحـــت الظروف اللاهوائيه ويأخذ عدة أشكال مثل :

$$AsO_3^{3-}, AsO_2(OH)^{2-}, As(OH)_4^-, As(OH)_3$$

أما فى الظروف الهوائيه فيتواجد الزرنيـــخ فـــى التربـــه علـــى صـــورة [AsO_4^{3-} arsenate (+5)] والسلوك الكيميائى للـــ arsenate فى التربه يشـــابه السلوك الكيميائى للفوسفات فتجد أنه يمتص على أكاسيد الحديـــد والألمونيـــوم والسليكات الألومينيه غير المتبلوره زكذلك على معادن الطين الســـليكاته ولأن arsenate يعتبر أنيون حمض قوى H_3AsO_4 (pK_a : 2.24 , 6.94, 11.5) فـــهو يمتص بدرجة أكبر عند درجات الحموضه المنخفضه . وتبعا لذلـــك نجـــد أن حركة هذا الأيون تكون ضعيفه فى الأتربه الحمضيه ذات المحتوى العالى مـــن الطين والأكاسيد . أما فى الأتربه المتعادله والقلويه وخاصة القلويه نجد أن As يكون متحرك على صـــوره Na arsenate الذائـــب . يتأكســـد arsenite الـــى arsenate تحت الظروف الهوائيه بفعل ميكروبات التربه .

ويدمص أيون arsenite بقوة أكبرعلى الطين والأكاسيد من الـــــ arsenate ومع ذلك فان $As(OH)_3$ يسلك سلوك حمض البوريك boric acid مكونا أنيـــون عند درجات الحموضه العاليه .

$$As(OH)_3 + H_2O = As(OH)_4^- + H^+ \quad \log k = 9.29$$

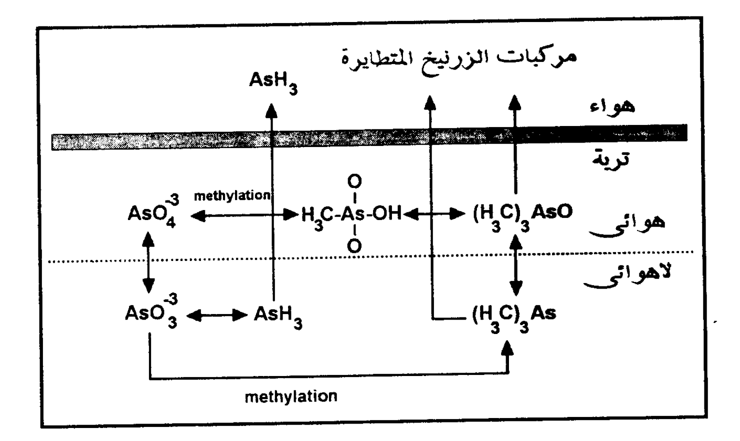
وتسبب الحموضه الضعيفه للـــ $As(OH)_3$ ضعـــف إدمصـــاص arsenite على الأكاسيد والأتربه بالمقارنه بالـ arsenate وخاصة عند pH أقل من 7 .

تحت الظروف اللاهوائيه يتحرر كل من arsenite , arsenate فى المحلـــول عن طريق انحلال أكاسيد الحديد والألمونيوم وتبعا لذلك فإن arsenate المتحرر يخـــتـــزل الى arsenite ويتحول بعد ذلك الى الصوره غير الذائبـــه . ولذلـــك فإن ذائبيه الزرنيخ تزيد فى البدايه ثم تقل بعد ذلـــك شـــريطه الحفـــاظ علـــى الظروف غير الهوائيه وتسلسل التفاعل السابق ذكره يفسر زياده ذائبيه الزرنيخ As فى الأتربه الغدقه بينما زياده جهد الأختزال فى هذه الأتربه يـــؤدى الـــى خفض صلاحيه العنصر للنبات .

سيادة الظروف اللاهوائيه فى التربه لفتره طويله تؤدى الى تنافس وتشـــابك كثير من العمليات الكيميائيه . فالكبريتيد المتكون تحت الظـــروف اللاهوائيـــه يعمل على ترسيب الزرنيخ . وفى نفس الوقت تتكون مركبـــات Alkylarsene المتطايره والتى تؤدى الى فقد بعض صور الزرنيخ من التربه . ويوضح شكل (8-2) التحولات البيولوجيه والكيميائيه التى تحدث فى التربه وتتحكم فى ذائبيـــه وحركه وصلاحيه الزرنيخ .

وأضافات أملاح الحديد الى التربه ينتج عنه تأكســـد هـــذه الأمـــلاح الـــى $Fe(OH)_3$ الى التربه وكذلك إضافه الكالسيت الى التربه ينتج عنه أمتصـــــاص arsenate والإمداد بالكالسيوم لتكوين رواسب من Ca-arsenate يمكن أن تـــؤدى الى خفض مستوى سميه الزرنيخ فى التربه .

مدى الزرنيخ فى الأتربه = 2.2-25 ppm



شكل (2-8) : التحولات الكيميائيه والبيولوجيه للزرنيخ فى التربه .

الأسهم المتقطعه ←.......... تشير إلى فقد صور الزرنيخ المتطاير الى الـــهواء الجوى أو الى مسام التربه المملوءه بالهواء (B.E. Davies, 1980) .

ت . البورون Boron

يتواجد البورون فى المحلول علـــى صـــورة حمـــض البوريـــك $B(OH)_3$ (حمض ضعيف) وبدلا من أن يفقد هذا الحمض بروتون مثل بقيه الأحمـــاض فإنه يستقبل OH^- ويتحول الى Borate عند درجات الحموضه المرتفعه :

$$B(OH)_3 + OH^- = B(OH)_4^- \qquad K = 10^{-9.0}$$

ويدمص البورون بقوة على سطوح معادن الطين السليكاتيه وأكاسيد الحديـد والألمونيوم فى مدى pH = 8-9 ولذلك نجد أن صلاحيـــه هـــذا العنصرتكـــون منخفضة فى الأتربه خشنة القوام وفى الأراضى الجيريه . وتظهر أعـــراض نقص البورون فى الأتربه الحمضيه بسبب الغسيل بينما أعراض نقص البورون فى الأتربه الجيريه تكون بسبب أدمصاص وترسيب البورون على صورة

أملاح بورات الكالسيوم Ca borate salt وعلى النقيض من ذلك نجد أن سميه الـ B تكون شائعه فى الأتربه الصوديه فى المناطق الجافه وذلك لأحتواء هذه الأتربه على تركيزات عاليه من الصوديوم الذى يتحد مع البورون ويكون أملاح البورون الذائبه ونتيجه لقله الغسيل بالأمطار فى هذه المناطق فإن البورون الذائب يتجمع فى التربه الى مستويات قد تكون سامه .

ويعتبر البورون من العناصر المتحركه فيغسل بسهوله من التربه فى المناخ الرطب ويتجمع على السطح فى أتربه المناطق الجافه .

مدى تركيز البورون فى الأتربه = 9-85 ppm

ث . باريوم Barium

يتواجد الباريوم فقط فى الحاله المؤكسده 2+ ويتواجد جيوكيميائيا فى التربه مع الفلسبارات والبيوتيت حيث يمكن أن يحل الباريوم محل البوتاسيوم فى التركيب البنائى لهذه المعادن وذلك لتشابه نصف القطر الأيونى لكلا من البوتاسيوم والباريوم . وعند حدوث عمليات التجويه ينطلق الباريوم ويصبح غيرمتحرك immobile نتيجة الترسيب على صورة كربونات وكبريتات أو نتيجة التثبيت fixation على معادن الطين السيليكاتيه عاليه الشحنه مثل الفيرميكيوليت . تظهر مواقع التبادل الكاتيونىعلىالطين والهيومس أفضليه للتبادل الكاتيونى للباريوم وذلك بالمقارنه بالكاتيونات المتأدرته الأخرى مثل الكالسيوم والمغنسيوم ونتيجة لذلك فإن الباريوم يعتبر من العناصر غيرالمتحركه immobile فى التربه . ومتوسط تركيز الباريوم فى الأتربه عامه يكون أعلى من تركيز غالبيه العناصرالصغرى .

مدى تركيز الباريوم فى الأتربه = 84-838 ppm

جـ . بيريليوم Beryllium

يتواجد البيريليوم فى التربه فى الحالـــه المؤكســده 2+ وتتشــابه كيميــاء البيريليوم فى المحلول الأرضى مع كيمياء الألمونيوم ويســود كــاتيون Be^{2+} الحر فى درجات الحموضه أقل من 6 وبإرتفاع درجة الحموضه فــإن أنــواع هيدروكسى البيريليوم الذائبه مثل $Be(OH)_2$ تبدأ فى الترسيب حيــث أن أقــل ذائبيه لــ $Be(OH)_2$ تكون عند درجة حموضه 9 .

فى الأتربه ذات درجة الحموضه المنخفضه يمتــص Be علــى السـطوح ككاتيون ويمكنه أن يكون معقدات مع الماده العضويه وحيــث أن Be يعتــبر أصغر الكاتيونات الفلزيه حجما فإن مقدرته على تكوين رابطــه أيونيــه مــع المجاميع السطحيه سالبه الشحنه فى الماده العضويه تكون قويه جدا . أما فــى الأتربه المتعادله أو القاعديه فإن تفاعلات الأنحلال hydrolysis للبيريليوم تؤدى الى تكوين كاتيون هيدروكسى hydroxy وبذلك يعمل $Be(OH)_2$ الصلب علــى خفض ذائبيه الــ Be وبذلك تصبح حركه هذا العنصر فى الأتربــه المتعادلــه والقلويه ضعيفه .

مدى تركيز Be فى الأتربه = 1.2 - 2.1

حـ . الكادميوم Cadmium

يتواجد الكادميوم جيوكيميائيا مع الزنك في المعادن الكبريتيديــه للصخــور ونتيجة للتجويه الكيميائيه يتحرر الكادميوم كأيون ذائــب ومتحــرك . وهــذا الكاتيون يكون أكثر ذائبيه من الزنك في المحاليل الحمضيه المؤكسده . يعتــبر الكادميوم من العناصر متوسطه – عاليه الحركه في الأتربه الحمضــه جيــده الصرف ، وتعزى حركة الكادميوم إلى ضعف أمتصاصه على مــادة الأرض العضويه ومعادن الطين والأكاسيد عند درجات حموضه أقل من 6 . أما عند

pH أعلى من 7 فإن الكادميوم يمكن أن يترسب على صورة $CdCO_3$ كما ويعمل فوسفات الكادميوم على خفض ذائبيه العنصر ولذلك نجد أن حركه وصلاحيه الكادميوم فى الأتربه المتعادلة والقاعديه تكون منخفضه .

فى الأتربه الغدقه نجد أن ذائبيه CdS المتكون تكون ضعيفه مما يؤدى الى ضعف حركة عنصر الكادميوم ويمكن أستخدام هذه الحقيقه فى الأتربه الملوثه لتقليل صلاحيه العنصر للنبات . ففى الأتربه جيدة التهويه والملوثه بالكادميوم يمكن للنبات إمتصاص مستويات عاليه من الكادميوم فى حين أن غمر هذه التربه بالماء وزراعتها بالأرز يؤدى الى خفض أمتصاص المحصول للكادميوم.

وعموما زيادة تركيز الكادميوم فى التربه عن 0.5 mg/g يعد دلاله على تلوث التربه بالكادميوم من أحد المصادر التاليه : الصناعه و التعدين – القرب من الطرق السريعه – أستخدام الأسمده الفوسفاتيه ذات المحتوى العالى من الكادميوم – أضافه مخلفات الصرف الصحى .

أيضا من المعروف أن العمليات الجيوكيمائيه الطبيعيه تعمل على زياده تركيز الكادميوم فى سطح التربه ، كما أن مستويات الكادميوم تكون عاليه فى الأتربه سيئه الصرف وكذلك فى أتربه المناطق الجافه وشبه الجافه مما يمثل

مشكله حيث أن الغسيل فى هذه المناطق يكون ضعيفا مما يؤدى الى تراكم الكادميوم فى هذه الأتربه . ولما كان عنصر الكادميوم يعتبر متحركا وشديد الصلاحيه للنبات بالأضافه الى سميته الشديده للنبات والحيوان فإن هذا العنصر يجب أن يدرس بعنايه شديده وخاصه اذا ما أخذ فى الأعتبار إضافه مخلفات المجارى الى التربه .

مدى تركيز الكادميوم فى التربه = 0.06 - 1.1 ppm

خـ . الكوبالت Cobalt

يتواجد الكوبالت فى التربه بالحاله المؤكسده 3+ ,2+ ولكـــن Co^{2+} تكـــون هىالصوره السائده فى المحلول الأرضى . ويمتص الكوبالت ويترسب علـــى سطوح أكاسيد المنجنيز والحديد وقد ثبت أن Co^{2+} يتأكسد ويمتص بقوة علـــى سطوح أكاسيد المنجنيز على صورة CO^{3+} . ولذلك فـــإن ظـــروف الأكســـده القويه فى التربه تعمل على زيادة إدمصاص الكوبالت . وتقل ذائبيه الكوبالت و بزياده الرقم الهيدروجينى pH وذلك نتيجة زيادة إدمصاصـــه علـــى ســـطوح الأكاسيد ومعادن الطين السليكاتيه وأيضا نتيجة تكوينه معقـــدات مـــع المـــاده العضويه وربما ترسيبيه على صورة $Co(OH)_2$.

ويعتبر الكوبالت من العناصر المتحركه فى الأتربه الحمضيه وتقل حركتـــه بزيادة درجة الحموضه أما تحت ظروف الأختزال القويه فان تكون كـبريتيدات الكوبالت Co sulfides يؤدى الى تقليل حركه هذا العنصر .

وتظهر سميه Toxicity الكوبالت فى الأتربه التى تحتوى علـــى تركـــيزات عاليه من Co والمتكونه من Serpentine والصخـــور القاعديـــه Ultra basic rocks . أما نقص الكوبالت فيحدث فى الأتربه ثقيله القوام والأتربه الحمضيـــه المغسوله والأتربه الجيريه وكذلك الأتربه الغنيه بالهيومس . ويمكن أستخلاص الكوبالت بواسطة الأحماض القويه التى تستخلص ما يقرب من % 30-1 مـــن الكوبالت الكلى تبعا لصور الكوبالت فى التربه.

مدى تركيز الكوبالت فى التربه = 1.6 - 21.5 ppm

د. الكروميوم Chromium

يوجد الكروميوم فى التربه فى الحاله المؤكسده (chromic +3) على صوره

كاتيون Cr^{3+} وفى الحالة المؤكسده (+6) على صورة كرومات CrO_4^{2-} ومع ذلك فإن ظروف التربه تؤدى الى سيادة صوره Cr^{3+} والذى يعتبر كاتيون غير متحرك لأنه يميل الى تكوين معقدات مع المادة العضويه ويمتص على سطوح معادن الطين السليكاتيه وأكاسيد الحديد فى درجات pH المنخفضة .

يمكن لكاتيون Cr^{3+} أن يحل محل Fe^{3+} فى التركيب المعدنى ويترسب على صورة $Cr(OH)_3$ عند درجات pH عاليه . ولذلك فإن Chromic يعتبر صوره غير متحركه وبالتالى يكون غير صالح للنبات عند درجات pH عاليه يمكن للـ Cr^{3+} أن يتأكسد بواسطه أكاسيد المنجنيز الى Chromate CrO_4^{2-} وهى الصورة الأكثر سميه من Chromate Cr^{3+}. ويدمص الكرومات على السطوح بدرجه أقل من (Chromic+3) وبالتالى فهو يعتبر أكثر حركه وبالتالى صلاحيته للنبات تكون أعلى . وعموما اضافه الملوثات المحتويه على كرومات الى التربه ينتج عنه إختزال الكرومات لحظيا الى Cr^{3+} وبالأخص تحت الظروف الحمضيه وفى وجود الماده العضويه حيث تعتبر الماده العضويه مصدرا لماده الأختزال ومجاميع المعقدات السطحيه ، وبالتالى تصبح التربه تحت هذه الظروف قادره على تحويل العنصر السام الى عنصر أقل سميه وأقل حركه . يلاحظ سميه الكروميوم للنبات فى الأتربه الغنيه بالكروميوم والمتكونه من مادة الأصل serpentinite أو تحت ظروف الـ pH العالى التى تؤدى الى أكسدة Cr^{3+} الى كرومات .

مدى تركيز الكروميوم فى التربه = 7 - 221 ppm

ذ. النحاس Copper

يتواجد النحاس فى التربه على صوره كاتيون ثنائى Cu^{2+} وتحت الظروف اللاهوائيه يختزل(Cu^{2+} Cupric) الى (Cu^{+} Cuprous) والى نحاس فلزى

(Cu^0) وخاصه عند وجود أيونات الهاليدات والكبريتيدات لأن كلا من النحاس والكبريتيدات يعتبران soft acid . ويميل النحاس عموما الى الأتحاد مع الكبريتيدات لتكوين معادن غير ذائبه مثل $Cu S, Cu_2S$ ولذلك فحركه النحاس تحت ظروف الأختزال فى التربه تكون قليله جدا . وتمتص غرويات التربه (أكاسيد الحديد والمنجنيز والألومنيوم ومعادن الطين السليكاتيه والهيومس ، النحاس Cu^{2+}) بقوه ويزيد الأمتصاص بزياده درجة pH التربه.

فى الأتربه الغنيه بالنحاس يمكن للنحاس أن يترسب على صوره :

Cupric hydroxide, oxide or hydrox-carbonates (malachite and azurite)
وذلك عند درجة pH أعلى من 6. أيضا وجوده الماده العضويه يؤدى الى تكوين معقدات عضويه مع النحاس ويصبح النحاس أقل صلاحيه للنبات لأن النحاس يمسك بقوة بواسطة المجاميع الفعاله العضويه وهذا يفسر إضافه كميات كبيره من أملاح النحاس الى الأتربه العضويه بدون أن يؤدى ذلك الى ظهور أعراض سميه على النباتات .

ويعتبر النحاس من العناصر قليله الحركه فى الأتربه ذات درجه pH قريبه من المتعادله وذلك لقابليته للأمتصاص على غرويات التربه ويؤدى ذلك الى تجمع النحاس على السطح فى الأتربه الملوثه بالنحاس وعدم إنتقاله الى أسفل . أما فى الأتربه القاعديه فيكون معقدات النحاس الذائبه (hydroxy carbonate and Organic matter complexes) ويؤدى ذلك الى زيادة ذائبيه النحاس الكلى وبالتالى تصبح حركة النحاس فى هذه الأتربه عاليه . وعموما فإن النحاس الذائب فى الأتربه القاعديه يكون على صوره معقدات عضويه Cu^{2+} Organic complexes .

نقص النحاس يكون شائعا فى الأتربه الحمضيه المغسوله والأتربه خشنة

القوام وكذلك الأتربه الجيريه ونجد أن الأتربه التى تحتوى علـــى تركـيزات نحاس أقل من 8ppm غالبا ما تظهر فيها أعـــراض نقـص النحـاس علـى المحصول .

ونظرا لوجود النحاس بكميات كبيره فى المخلفات مثل مخلفات المجـــارى ولأنه عنصر سام phytotoxic فيجب الحد من إضافه هذه المخلفات الى التربـه وتقنينها .

مدى تركيز النحاس فىالتربه = 6-80 ppm

ر . الفلورين Flourine

يتواجد الفلورين فى الأتربه على صورة أنيون الفلورايد (Floride F^-) ويميل الى تكوين معقدات مع الفلزات مثل Fe^{3+} , Al^{3+} ونتيجة للإحلال المتمـــاثل فى المعادن بين F^- ، آنيون الهيدروكسيل الموجود فى التركيب المعدنى فإن F^- يتواجد فى معادن الميكا والأمفيبولات ومعـــادن الطيـن السـليكاتيه وصخـر الفوسفات apatite ونتيجة لذلك فإن تركيز هذا العنصر فى الأتربه ناعمه القوام والصخور الرسوبيه تكون عاليه .

يمتص آيون الفلوريد على سطوح الطين والأكاسيد بواسطة التبـــادل مــع الهيدروكسيل السطحى عند درجات pH المنخفضة . ولأن الفلوريد يعتبر hard base فإن له القدره على التفاعل مع(Al(hard acid وتكوين معقدات ذائبه ولذلك فإن حركه mobility الألمونيوم تزيد فى وجود آيون الفلوريد F^- وهـذا يفسـر إرتفاع ذائبيه وحركه الفلوريد فى الأتربه الحمضيه .

فى الأتربه الحمضيه تكون حركه الفلوريد F^- قليله وذلك لتفاعله مع معـادن الكالسيوم غير الذائبه مثل هيدروكسى أباتيت أما فى الأتربه الصوديـه فـتزيد

حركه الفلوريد وذلك لتكون أملاح فلورد الصوديوم ($Na F^-$) عاليه الذائبيه .

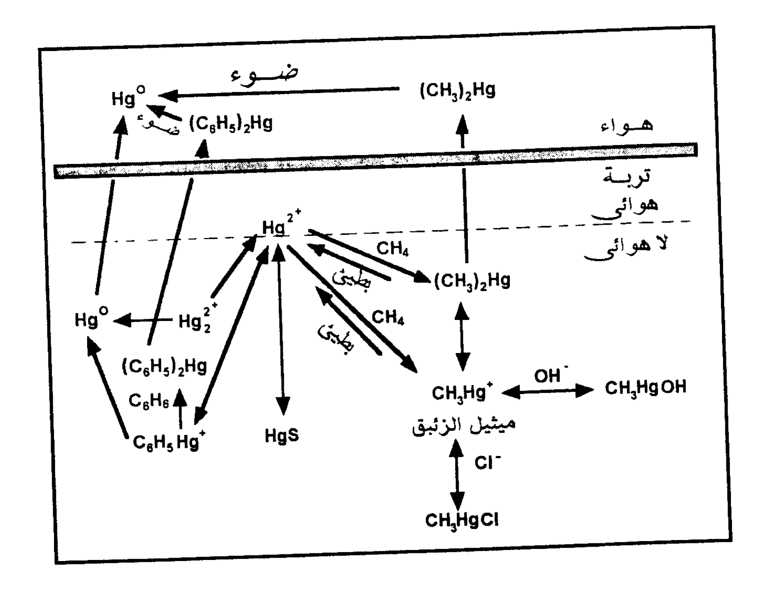
عموما فإن الفلوريد فى الطبيعه يكون قليل الحركه وذلـــك لدخولــه فـــى التركيب البنائى للمعادن وعلىالنقيض من ذلك فإن أيونات الفلوريد فى الـــهواء والناتجه من مصانع الأسمده الفوسفاتيه ، Smelters تكون سهله الذوبان عند

سقوطها على التربه ولذلك فإن هذه الصور يمكن أن تتجمع فى النبات قبـل أن يحدث لها أمتصاص أو ترسيب وتقل ذائبيتها .

مدى تركيز الفلورين فى الأتربه = 73-566 ppm

ز . الزئبق Mercury

يتواجد الزئبق فى التربه على الصوره الكاتيونيه Hg^{2+} ويحـــدث إخـتزال الزئبق الى الصوره الفلزيه Hg° عن طريق التفاعلات الكيميائيه والبيولوجيـــه وهذه الصوره Hg° متطايره Volatile والبخار الناتج عنها يسبب سميه شـديده للأحياء . وتحت الظروف اللاهوائيه تقوم ميكروبات التربه مع الزئبق بتكويـن مركبات زئبق عضويه متطايره صالحه للإمتصاص بواسطة النبـــات وتمثـل خطورة على صحة الأنسان . ومع ذلك فإن الظـروف اللاهوائيــه يمكـن أن تساعد على تحويل الزئبق الى صـــورة كبريـتـيد الزئبق Hg S غيرالذائبـــه والشكل رقم (2-9) يوضح التحولات الهامه الممكنه للزئبق فى التربه .



شكل (2-9): التحولات الكيميائيه والبيولوجيه للزئبق فــى التربــه . الأســهم المتقطعــه تمــثــل فقد الصور المتطايره من الزئبق الى الجو أو الى مســـام التربــه المملوءه بالهواء.(B.E. Davies, 1980)

تقييم حركة الزئبق فى التربه تعتبر عمليه صعبه نتيجه الكيميـــاء المعقــده للزئبق . وعموما فإن حركه الزئبق تعتمد على تركيزه فى التربه حيث تكــون التركيزات المنخفضه غير متحركه Immobile والتركيزات العاليــه متوســطه الحركه ويدمص كاتيون الزئبق Hg^{2+} على معادن الطين السليكاتيه والأكاســيد عند درجات pH العاليه ويؤدى التحلل المائى hyrolysis للزئبق Hg^{2+} الــى أن تصبح الصوره $Hg(OH)_2^{o}$ الذائبه هى السائده عند pH أعلى من 4 . وذائبيــه هذا الجزئ المتعادل يكون عالى جدا لدرجه تمنع ترسيب الزئبق فى الأتربـــه الملوثه بالزئبق , ومع ذلك فإن ترسب $Hg(OH)_2$ يحدث فى مـــدى الــــpH

القلوى وبالتالى يحد من نشاط الكاتون الحر free Hg^{2+} الى درجة كبيرة .

يرتبط تجمع الزئبق فى التربه بمستوى ماده التربه العضويه فلقد وجـــد أن أعلى تركيز للزئبق فى الأتربه يكون موجودا فـــى الأتربـــه العضويـــه peaty والغدقه Water logged ولكن تفاعل كاتيون الزئبق Hg^{2+} مع الهيومس يحـــد من صلاحيه هذا العنصر للنبات .

مدى تركز الزئبق فى التربه = 0.02 - 0.41 ppm

س . المنجنيز **Manganese**

يتواجد المنجنيز فى التربه فى الحالات المؤكسده 4 + ,3+ ,2+ ولكن يعتـــبر الأيون الثنائى Mn^{+2} هو الصوره الأكثر ثباتا . والمنجنيز فى الحاله المؤكسده Mn^{+3} يعتبرمؤكسد قوى يمكن أن يؤكسد الماء كما يلى :

$$2\,Mn^{3+} + H_2O = 2\,Mn^{2+} + 2H^+ + ½\,O_2$$

وأيون Mn^{+3} يكون غير ثابت فى المحلول ولذلك فإن فـــترة بقـــاؤه فـــى المحلول قصيره جدا .

ثبات Mn^4 , Mn^{3+} يكون فقط فى الطور الصلب من التربه وذلك لقدرتـــهما على تكوين أكاسيد وهيدروكسيدات غـــيـــر ذائبه مثـــــال ذلك : MnO_2, Mn

OOH, Mn_3O_4 , $Na_4\,Mn_{14}\,O_{27}$. يتحرر Mn^{2+} من الصورة الصلبه عـــن طريق الذوبان أو التبادل الكاتيونى وخاصه تحـــت الظـــروف الحمضيـــه أو المختزله .

وتتوقف ذائبيه المنجنيز فى التربه على جهد الأكسده والأختزال ، درجة pH التربه فنجد أن أيون Mn^{2+} يكون عالى الذائبيه فى الماء ويكون رواسب مـــع

الكربونات والهيدروكسيد فقط ($pH > 7$) وأيضا يمتص على سطوح الأكاسيد والماده العضويه ومعادن الطين السليكاتيه عند درجات pH العاليه (>7) وبالتالى تقل ذائبيته ، أما تحت درجات pH المنخفضه ، Eh منخفض فيحدث أختزال لأكاسيد المنجنيز المترسبه وبالتالى يزيد ذائبيته Mn^{2+}. ولذلك فإن ذائبيه المنجنيز فىالتربه تتوقف على ظروف التربه وبالتالى يختلف تركز المنجنيز فيها تبعا لظروف pH وجهد الأكسده والأختزال .

سمية المنجنيز للنبات غالبا ما تحدث فى الأتربه الغدقه والحمضيه والتى تحتوى على كميات منخفضه من الهيومس ، بينما نقص المنجنيز يظهر فى الأتربه الملحيه والقلويه والجيريه والعضويه والأتربه خشنه القوام ، وتركيز المنجنيز الكلى فى الأتربه يختلف أختلافا شديدا من تربه الى أخرى ربما لأن دورة الأكسدة والأختزال قد تؤثر على حركه العنصر بشده وتعمل على ترسيبه فى أماكن أخرى .

مدى تركيز المنجنيز فى التربه = 80 -1300 ppm

ش . الموليبدنوم Molybdenum

يتواجد الموليبدنوم فى التربه فى الحاله المؤكسده (6+) ويأخذ شكل أنيون الموليبدات MoO_4^2 ويمكن لهذا الأنيون أستقبال بروتون فى الظروف الحمضيه كما فى التفاعل التالى :

$$MoO_4^{2-} + H^+ = HMoO_4^- \qquad K = 10^{3.7}$$

ويمتص الموليبدات فى التربه بواسطه الأكاسيد وسليكات الألمونيوم غيرالمتبلورة وبدرجه أقل على معادن الطين السليكاتيه ويزيد الأمتصاص على هذه المعادن كلما إنخفضت درجه pH التربه . وتبعا لذلك نجد أن Mo يكون

أقل ذائبيه فى الأتربه الحمضيه وخاصه الأتربه التى تحتوى على أكاسيد حديد. وأضافه الفوسفات الى التربه يؤدى الى إنطلاق وتحرر الموليبدات من مواقـــع الإرتباط وبالتالى تزيد صلاحيته بالنسبه للنبات . وعموما ترسيب Mo نـــادر الحدوث فى التربه وذلك لتواجده فى تركيزات منخفضه فى جميع الأتربه .

الموليبدنوم يكون عالى الحركه فى الأتربه المتعادله والقاعديـــه ومتوســط الحرّكه فى الأتربه الحمضيه لذلك فإن أضافه الجير الى التربه تؤدى الى زيادة صلاحية هذا العنصر والعوامل التى تؤثر على حركه هذا العنصر فى الأتربـــه تحت الظروف اللاهوائيه غير مفهوم تماما . وعموما فإن تفاعل الموليبدنوم مع الكبريتيد يؤدى الى خفض ذائبيته وذلك تحت ظروف التربه الغدقه . كما يؤدى سوء الصرف فى التربه أيضا الى تجمع الماده العضويه وثبت بالدليل أن أيون الموليبدات يرتبط مع الماده العضويه عن طريق مجموعتين OH ولذلك فـــإن الأتربه الغنيه بالهيومس تجمع الموليبدنوم تحت ظروف الصرف السيئه وذلـــك لعدم وجود غسيل للأملاح .

وتظهر أعراض نقص الموليبدنوم فى الأتربه خشنه القـــوام بينمـــا تظـــهر أعراض السميه فى الأتربه سيئه الصرف وفى الأتربه القلويه والجيريه .

مدى تركيز الموليبدنوم فى التربه = 1-3 ppm

ص . النيكـــــــل Nickel

يتواجد النيكل فى التربه فى الحاله المؤكسده +2 وهى الصـــــوره الوحيـــده الثابته فى التربه. والسالبيه الكهربائيه للنيكل والتركيب الألكترونى له ينتج عنه ميل النيكل الى تكوين معقدات مع الماده العضويه حيث يفضل النيكل الأرتبـــاط مع Ligands العضويه التى تحتوى على نتروجين وكبريت ، ولأن الكـــبريت

يعتبر أصغر الكاتيونات الثنائيه فى الفلزات الإنتقاليه فإن حجمه يناسب مواقـــع الأوكتاهيدرا ويتم ترسيبه على أكاسيد الحديد والمنجنيز فى التربه . ويحـــدث أمتصاص النيكل على الأكاسيد وسليكات الألمونيوم غـير المتبلـوره وكذلـك معادن الطين السليكاتيه عند pH أعلى من 6 . ولأن ذائبيه النيكل تقــل عنـد درجات pH العاليه فإن حركة النيكل تعتـبر ضعيفـه فـى الأتربــه القلويـه والمتعادله ومتوسطه فى الأتربه الحمضيه . وتحت الظروف المختزلـــه فـإن النيكل يتفاعل مع الكبريتدات ويصبح ضعيف الذائبيه وبالتالى تقل حركته .

أعراض سميه النيكل على النبات تظهر فى الأتربه الحمضيه المتكونه مـــن السربنتين والصخور القاعديه . ووجود مستويات عاليه من الماده العضويه فى

الأتربه الغنيه بالنيكل يمكن أن تزيد من ذائبيه النيكل وذلك عن طريق تكويـــن معقدات عضويه وذلك عند درجات pH العاليه . ويعتبر النيكل من العنـــاصر شديده السميه ويبلغ سميته أضعاف سميه النحاس . ويتواجد النيكل فى مخلفـات الصناعه وكذلك مخلفات الصرف الصحى بمستويات عاليه وقد يصـــل الـــى مستويات سامه للنبات عند إضافة هذه المخلفات الى التربه .

مدى تركيز النيكل فى التربه = 4 - 55 ppm

ض . الرصاص Lead

يتواجد الرصاص فى التربه فى الحاله المؤكسده 2+ ويكون أساســا علـــى صورة PbS فى الصخور ويصبح غير ذائب فـــى التربـــه تحـت الظـروف الأختزاليه وذلك لترسبه بواسطه الكبريتـيد الناتج من أخـتـزال الكبريتـات . تحت ظروف الأكسده فإن أيون Pb^{2+} يصبح أقل ذائبيه عند pH العالى حيـث يزيد أمتصاص الرصاص على سطوح الأكاسيد ومعـــادن الطيـن السـليكاتيه وكذلك ترسيبه على صورة كربونات وهيدروكسيد وفوسفات عند درجـات pH العاليه . فى الأتربه القلويه تزيد ذائبيه الرصاص وذلك لزياده تكوين معقـدات

عضويه ذائبه مع الرصاص بزياده pH التربه . ويعتبر الرصاص أقل العناصر الثقيله حركه فى الأتربه تحت الظروف المختزله وغير الحمضيه .

تلوث التربه بالرصاص الناتج عن عوادم السيارات وغيرها يظل على سطح التربه ويكون من الصعب غسيله لسنوات عديده . ويزيد مستوى تركيز الرصاص فى الأتربه المضاف اليها مخلفات المجارى وذلك لوجود تركيزات عاليه من الرصاص فى هذه المخلفات .

غالبية الرصاص الموجود فى التربه لا ينتقل الى الجزء العلوى من النبات وذلك لأن الرصاص الممتص يتجمع فى الجذور وينتقل بكميات قليله جدا من الجذور الى الجزء العلوى من النبات . وحتى الآن لم تسجل أعراض سميه الرصاص على النبات ولكن زياده تركيز الرصاص فى النبات يمثل خطرا على الحيوان وذلك لسميه الرصاص العاليه بالنسبه للحيوان . وخطر الرصاص على صحه الأنسان يكمن فى تلوث النبات بحبيبات التربه الملوثه بالرصاص والتى يمكن أن يتناولها الإنسان وحيوانات الرعى . وعموما فإن إنتقال الرصاص من التربه الى الجزء المأكول من النبات يكون قليلا .

مدى تركيز الرصاص في التربه = 10 - 84 ppm

ط . الأنتيمونى Antimony

يشابه السلوك الكيميائى للأنتيمونى ذلك السلوك الخاص بالزرنيخ (As) حيث يتواجد فى الحاله المؤكسده(+٣ antimonite ، (+5 antimonate) ويميل الى الأتحاد مع الكبريتيد فى الصخور والأتربه . وفى المحلول الأرضى نجد أن Sb^{+3} يكون ثابتا تحت الظروف الأختزالية بينما Sb^{+5} يكون ثابتا تحت الظروف الهوائيه .

يتواجد Sb^{+3} فى المحلول الأرضى تحت الظروف المختزلة فى صورة جزئ لا يحمل شحنه $Sb(OH)_3^0$ أما فى الظروف شديده الحموضه فإن هذا الجزئ يتحول الى كاتيون $Sb(OH)_2^+$ وفى الظروف شديده القلويه يتحول الى أنيون $Sb(OH)_4^-$.

تحت الظروف الهوائيه فإن Sb^{+5} فى المحلول الأرضى يكون جزئ آنيونى $Sb(OH)_6^-$ عند pH أعلى من 4 وبذلك يدمص بواسطه التبادل الكاتيونى على سطوح الأكاسيد ومعادن الطين السليكاتيه . ويعتبر الأنتمونى أحد الملوثات الشائعه فى التربه فى المواقع الصناعيه والمناجم . وحركه الأنتيمونى فى التربه تعتبر متوسطه وتؤدى ظروف الأختزال المصاحبه لسوء الصرف الى خفض حركه هذا العنصر .

مدى تركيز الأنتيمونى فى التربه = 0.19 - 1.77 ppm

ظ . السيلينيوم Selenium

يتواجد السيلينيوم فى المعادن الكبريتيديه فى الصخور وتؤدى عمليات التجويه فى التربه الى أكسده هذه الصور غير الذائبه مثل Selenides (Se^{2+}), Se° وكبريتيد السيلينيوم الى صور أكثر ذائبيه مثل Selenites (SeO_3^{2-}) ، Selenates (SeO_4^{2-}) ويعتبر جهد الأكسده والأختزال من العوامل الهامه التى تحدد السلوك الكيميائى للسلينيوم.

فى الأتربه القلويه جيده التهويه يكون Selenate هو الصوره السائده نتيجة لأن الـ oxyanions تكون ضعيفه الأرتباط مع الأكاسيد والمعادن الأخرى فإن حركه Se فى الأتربه المتعادله والقلويه تكون عاليه .

أما فى الأتربه الحمضيه تحت الظروف الهوائيه فإن Selenite تكون هى

الصورة السائده وحركه هذه الصـــوره قليلـه نتيجـه لميـل Selenite الـى الأمتصاص بقوة على الأكاسيد وسليكات الألمونيوم وكذلـك الترسـيب علـى صورة ferric selenite . أما فى الأتربه الحمضيه تحت الظروف الأختزاليـه فنجد أن الصور غير الذائبه للسيلينيوم هى التى تسود وبالتالى تصبح حركـه هذا العنصر وصلاحيته ضعيفه للغايه ، ومع ذلك ففى ظروف الأختزال يمكـن أن يتكون مركبات متطايره مما يؤدى الى زياده حركه هذا العنصر .

وعلى وجه العموم فالذائبيه والمحتوى الكلى للسلينيوم فى الأتربه تكون قليله جدا وينتج عن ذلك قله محتوى السيلينيوم فى النبات مما يؤدى الى نقص هـذا العنصر فى الحيوان والأنسان . وعلى النقيض من ذلك فإن Se غالبا ما يوجـد بتركيزات عاليه فى صور ذائبه وصالحه للنبات Selenate فى الطبقه السـطحيه للأتربه فى المناطق الجافه وشبه الجافه , ويمكن للنباتات فى هذه المنـاطق أن يتجمع فيها السيلينيوم مما يمثل خطرا لسميته على حيوانات الرعى .

رى الأتربه القاعديه فى المناطق الجافه يمكن أن يؤدى الى أنتقال Selenate الى الماء الأرضى مما يؤدى فى المدى الطويل الى زياده تركيز السيلينيوم فـى الماء الى حد السميه للكائنات المائيه . جزء كبير من السيلينيوم فى التربه يكون صالح بالنسبه للنبات ويمكن أستخلاصه بسهوله فى الأتربه غـير الحمضيـه وعلى وجه الخصوص فى الأتربه الجيريه التى تحتوى على سيلينيوم Se فـى صوره Selenate الذائبة .

مدى تركيز السيلينيوم فى التربه = 0.05 - 1.27 ppm

ع . الثاليوم Thallium

يتواجد الثاليوم فى المحلول الأرضى فى الحاله المؤكسده 3+ ,1+ وذلك

لسهوله أختزال Tl^{3+} الى Tl^{+} . وسلوك Tl^{3+} يشبه الى حد ما سلوك Al^{3+} ولكنه يتحلل مائيا بدرجة أكبر فنجد أن الأكاسيد غير الذائبه Tl_2O_3 تتكون عند درجات pH منخفضه (2>) وتبقى غير ذائبه حتى درجات pH (10<) . ولذلك فإن حركة الصورة المؤكسده Tl^{3+} تكون منخفضه جدا نتيجة لتفاعلات الأدمصاص والترسيب . وتسلك الصورة المختزله Tl^{+1} سلوكامختلفا فنجد أن أيون Tl^{+} يسلك سلوك الفلزات القلويه مثل Rb^{+}, K^{+} . وهذه الصوره المختزله تكون حركتها أعلى من حركة Tl^{+3} ومع ذلك فإن تثبيت Tl^{+} على معادن الطين محتمل . فى الأتربه سيئة الصرف فإن ظروف الأختزال قد تحد من ذائبيه وحركة العنصر طالما أن Tl^{+} يكون مرتبطا مع المعادن الكبريتيديه .

مدى تركيز الثاليوم فى التربه = 0.02 - 2.8 ppm

غ . الفاناديوم Vanadium

يتواجد الفاناديوم فى المحلول الأرضى فى الحاله المؤكسده 5+ ,4+ والصورة ألانيونيه Vanadate تكون $VO_2(OH)_2^{-}$, $VO_3(OH)^{2-}$, $VO(OH)_3^{\circ}$ أما الصورة الكاتونيه فتكون VO^{2+} ومع ذلك فإن أيون V^{3+} يمكن أن يحل بسهوله محل Fe^{3+} فى معادن أكاسيد الحديد . وتتوقف حالة الأكسده التى يتواجد فيها الفاناديوم وبالتالى الذائبيه على جهد الأكسدة والأختزال فى التربه فنجد أن V يكون عالى الحركه والصلاحيه فى الأتربه المتعادله والقاعديه تحت الظروف الهوائيه . ويرتبط الفاناديوم بقوة على الأكاسيد والسليكات عند درجات pH المنخفضة مثله فى ذلك مثل الفوسفات ولذلك فإن ذائبيه الفاناديوم تكون عاليه عند درجات pH العاليه ومتوسطه عند درجات pH المنخفضة .

ويمكن للفاناديوم أن يحدث له أحلال فى معادن الطين السليكاتيه كأيون VO^{2+} (V^{4+}) وتصبح صلاحيته للنبات ضعيفه وهذا يفسر وجود إرتباط بين

محتوى التربه من الطين والمحتوى الكلى للفاناديوم فىالتربه .

مدى تركيز الفاناديوم فى التربه = 5 - 190 ppm

ف - الزنـــك Zinc

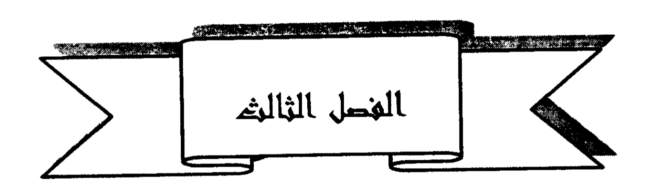
يتواجد الزنك فى التربه على الحاله المؤكسده 2+ . وفى الظروف الهوائيـــه للأتربه الحمضيه تكون حركة الزنك متوسطه حيث يكون متبادلا على سـطوح معادن الطين والماده العضويه .أما فى الأتربه القاعديه فإن أمتصاص الزنـــك على معادن الطين السليكاتيه والأكاسيد وكذلك تكوين المعقدات مع الـــهيومس يؤدى الى خفض ذائبيه الزنك بشده ولذلك فإن حركة الزنك فىالأتربه المتعادله تكون منخفضه وتزيد تحت الظروف شديده القاعده نتيجـــة تكـــون أنيونـــات هيدروكسى الزنك التى تزيد من ذائبية العنصر .

فى الأتربه الملوثه والتى تحتوى على مستويات عالية من الزنك فإن ترسيب الزنك على صورة أكاسيد وهيدروكسيدات وهيدروكسى كربونات قد تخفـــض من ذائبيه الزنك عند pH درجة حموضه ≥ 6 .

تحت الظروف الهوائيه والحمضيه يكون Zn^{2+} عالى الذائبيه والحركه وذلك لعدم أرتباطه بقوه بالماده العضوه تحت هذه الظروف . وغالبا ما يوجد نقــص الزنك فى الأتربه القاعديه والجيريه نتيجة إنخفاض ذائبيه الزنك . ولذلك فـــإن سميه الزنك للنبات تكون عالية الحدوث فى الأتربه الحمضيه وخاصـــة عنـــد إضافة المخلفات التى تحتوى على Zn الى هذه الأتربه .

مدى تركيز الزنك فى التربه = 17 - 125 ppm



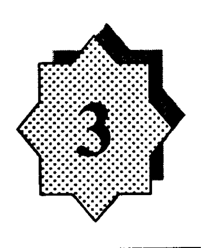


سلوك النيتروجين فى التربه

Behavior of Nitrogen in Soils

- التوزيع الجيوكيميائى للنيتروجين
- دورة النيتروجين
- نظم تثبيت النيتروجين
- تأثير النيتروجين على الصحة والبيئه





سلوك النيتروجين فى التربه

يعتبر الهواء الجوى هو المصدر الأساسى للنيتروجين فى التربه فمحتوى الطبقة السطحية من الأراضى المعدنية من النيتروجين يتراوح بين % 0.02-0.5 بمتوسط % 0.15 أى أن الهكتار يحتوى على حوالى 3.3 Mg N بينما يحتوى الهواء المحيط بهذا الهكتار على 300,333 Mg N ويتضح من ذلك إحتواء الهواء (80 % N) على مصدر لا ينضب من النيتروجين ولكن فى صورة غير صالحة للإمتصاص بواسطة النبات . وترجع أهمية النيتروجين إلى أن هذا العنصر يصاحب جميع التفاعلات التى تحدث فى الكائنات الحية كما أن دورة العناصر الأخرى وبالذات الفوسفور والكبريت تكون مصاحبه للتحولات البيوكيميائية للنيتروجين .

التوزيع الجيوكيميائى للنيتروجين Geochemical Distribution of N

النيتروجين هو أحد المكونات الهامه لأغلفة الكرة الأرضية وهى الغلاف الصلب Lithosphere والغلاف الجوى atmosphere والغلاف المائى hydrosphere والغلاف الحيوى biosphere والشيء الملفت للنظر فى نظام توزيع النيتروجين هو الاحتياطى الضخم للنيتروجين الخامل فى الغلاف الصلب

فكمية النيتروجين الموجودة فى الصخور النارية للقشرة الأرضية تعادل خمسون ضعفا للنيتروجين الموجود فى الغلاف الجوى بينما توجد كميات صغيرة فى الغلاف الجوى والغلاف المائى جدول(3-1) وكما سبق ذكره فإن المصدر الأصلى للنيتروجين المتحد بالعناصر الأخرى Combined N فى التربه مثل NO_3 , NO_2, NH_3 والنيتروجين العضوى هو نيتروجين الغلاف الجوى .

ويعتقد أن المصدر الأساسى لـ N الغلاف الجوى هو صخور القشرة الأرضية وباطن الأرض . ويمثل النيتروجين المعدنى حوالى ١ % من النيتروجين الكلى فى التربه ويشمل أيونات الأمونيوم والنترات أما النيتروجين العضوى فيمثل 99% من كمية النيتروجين الكلى حيث يتم معدنه 1-4% سنويا ويصبح صالح للأمتصاص بواسطة النبات .

يوجد النيتروجين فى النظم المائيه على صور NO_3, NO^-_2, NH^+_4, N_2 والنيتروجين العضوى . حوالى 95% من النيتروجين يوجد فى صورة N_2 ذائب Dissolved N_2 (جدول 3-1) والباقى يوجد فى صورعضويه وغير عضويه . يمثل النيتروجين العضوى الغالبية العظمى وتعتبر صور النيتروجين النشطة فى الغلاف الجوى هى NO^-_2, NO^-_3, NH^+_3 والنيتروجين العضوى أما N_2 فيوجد كغاز ذائب لا يتأثر بالنشاط الكيميائى والبيولوجى فى الماء .

جدول (3-1) : محتوى أغلفة الكرة الأرضية من النيتروجين

الغـــــلاف		محتوى N × 10^{16}(kg)
الغلاف الصلب		16,360
الصخور الناريه		
للقشرة الأرضية		100
لباطن الأرض mantle		16,200
Core		13
الرسوبيات (N الحفرى)		35-55
فحـــــم	0.007	
المركبات العضويه فى قاع البحار	0.054	
الأتـــــربه		
مادة عضويه	0.022	
الأمونيوم المثبت فى معادن الطين	0.002	
الغلاف الجوى		386
الغلاف المائى		
النيتروجين الذائب	2.19	
النيتروجين المرتبط (Combined)	0.11	
الغلاف الحيوى	0.028-0.065	

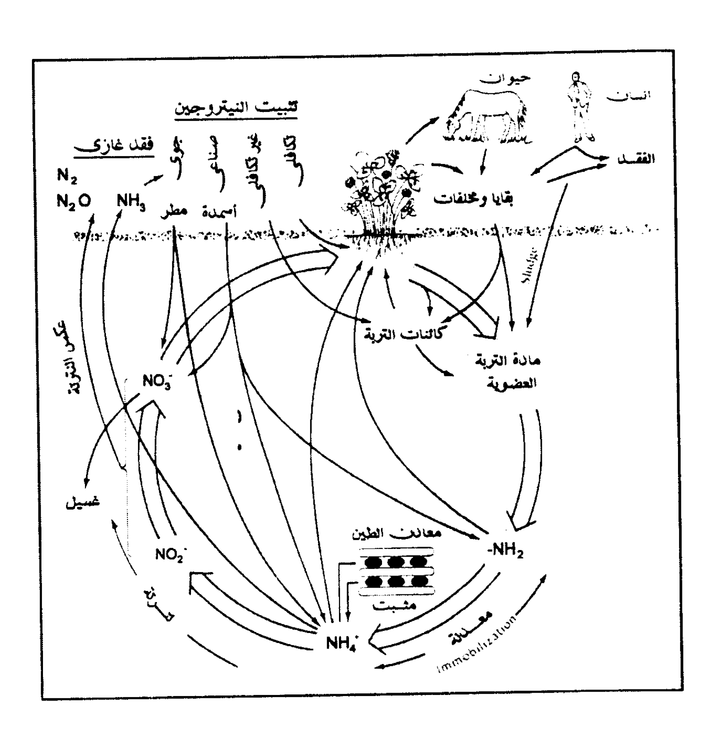
Stevenson, F. J. (1985). Cycles of Soil . John wiley & Sons New York.

دورة النيتروجين The Nitrogen Cycle

تمثل دورة النيتروجين التفاعلات التى تحـــدث بيـــن الصـــور المختلفـــة للنيتروجين فى الأرض والنبات والحيوان والهواء (شكل رقـــم 3-1) فمحتـــوى التربه من النيتروجين ينتج أساسا من بقايـــا المحـــاصيل والأســـمدة المعدنيـــة والعضويه وما تحتويه الأمطار من أمونيوم ونترات . بالإضافة إلـــى تثبيـــت النيتروجين بواسطة أحياء التربه الدقيقة وتحويله إلى مركبات نيتروجينية

عضويه فى أجسامها ثم تحول هذه المركبات العضويه إلى صور معدنيه متعدده من خلال عمليه معدنه النيتروجين Mineralization. والنيتروجين المعدنى قـــد

يمتص بواسطة النبات أو يفقد بالتطاير أو بالغسيل أو يتحـــول إلـــى مكونـــات عضويه فى أجسام أنواع معينه من أحياء التربه الدقيقه مـــن خـــلال عمليـــة immobilization . ومن خلال هذا العرض المبسط لدورة النيتروجين يتضح لنا تعرض النيتروجين فى صورته العضويه وغير العضويه إلى تغيرات عديـــدة ومستمرة تؤثر بشكل جوهرى على صلاحية النيتروجين للنبات ومدى الإستفادة منه .

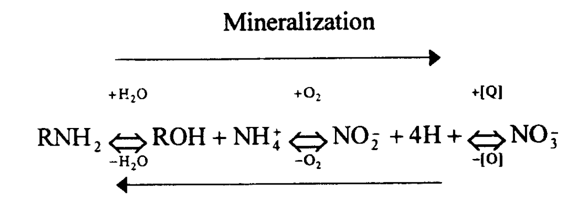


شكل (3-1): دورة النيـــتروجين توضــح التحـــولات البيولوجيـــه الأساســـيه (الدائـــره) للنيتروجين ومصادر النيتروجين في التربه وكذلك فقد النيتروجين من التربه.

الأقسام الرئيسيه فى دورة النيتروجين

(أ) Immobilization and Mineralization

وعملية Immobilization هى ببساطه تحول أيونـــات النيـــتروجين غـــير العضويه (NH_4^+, NO_3^-) إلى صور عضويه . وهذه العمليه تحدث أساسا عند إضافة بقايا النباتات والحيوانات ذات المحتوى المنخفض من النيتروجين فعنـــد مهاجمة ميكروبات التربه لهذه البقايا تمتص أيونات النيتروجين غير العضويـــه وتحوله إلى أنسجه عضويه . وعند موت هذه الكائنات الحيه الدقيقـــه يتحـــول بعض النيتروجين العضوى إلى صور تدخل فى تركيب الدبال والبعض الآخـــر يتحول إلى أيونات نترات وأمونيوم (NH_4^+). أمـــا عمليـــه تحـــول الصـــور العضويه للنيتروجين إلى صور معدنيه (NH_4^+, NO_3^-) يطلق عليـــها معدنـــه Mineralization ويمكـــن تصويـــر عمليتـــى المعدنـــــه Mineralization و Immobilizationكما يلى:



ولقد أظهرت التجـــارب أن حوالـــى 2-3% مـــن النيـــتروجين العضـــوى (Immobilized) يتم معدنته سنويا ويقـــدر بحوالـــى 60 kg N/ha/yr ويسـد النيتروجين المعدنى جزء كبير من أحتياجات المحاصيل .

(ب) مصيرمركبات الأمونيوم (NH_4) Fate of ammonium compounds

يتم أستهلاك النيتروجين الموجود فى صوره أمونيوم (NH_4^-) كمـــا يلـــى (شكل 2-3) :

(i) يستخدم بواسطة ميكروبات التربه ويتحول إلـــى صـــورة عضويـــه فـــى أجسامهم .

(ii) يتم إمتصاصه بواسطة النبات .

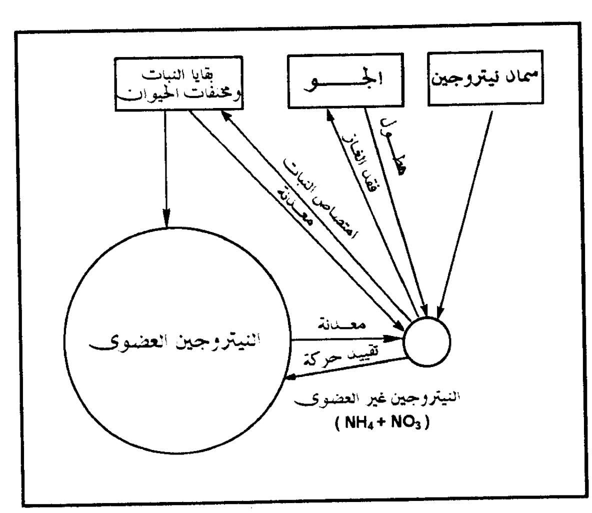
(iii) يتم تثبيته فى معادن الطين (فيرميكيوليت) والمادة العضويه .

(iv) يفقد جزء منه على صور غاز الأمونيا (NH_3) إلى الجو .

(v) يتحول بواسطة أنواع معينه من البكتريا إلى نيتريت ونترات .

١.تثبيت الأمونيوم :

يقدر الأمونيوم المثبت فى التربه بحوالى 10% من النيتروجين الكلى ويتـــم تثبيت الأمونيوم بواسطة الجزء العضوى وغير العضوى فى التربه .



شكل (2-2) : مصادر وعمليات تحول النتروجين العضوى والمعدنى .

التثبيت بواسطة معادن الطين :

العديد من معادن الطين 1 : 2 لها القدره على تثبيت أيونات الأموينوم ومثال ذلك الفيرمكيوليت والميكا فحجم أيونات الأمونيوم يناســـب حجـــم الفراغـــات

الموجوده فى التركيب البلورى لهذه المعادن وبالتالى يدخل أيون الأمونيـوم فى هذه الفراغات ويصبح جزء من التركيب البللورى للمعدن أى يتـم تثبيتـه ويصبح فى الصورة غير المتبادله nonexchangeable from وهـذه الصـوره يمكن أن تنطلق ببطء شديد ويستفيد منها النبات ويمكن التعبير عـن الصـوره المختلفه للأمونيوم فى التربه كما يلى :

NH_4	⇔	Micelle	NH_4^+ ⇔	Micelle–NH_4^+
المحلول الأرضى		متبادل		مثبت

التثبيت بواسطة مادة التربة العضوية :

عند اضافه الأسمدة النيتروجينيه التى تحتوى على أمونيا (NH_3) إلى التربه تتفاعل هذه الأسمدة مع مـادة التربه العضويه وتكون مركبات صعـبه التحلل ويـقـال فى هذه الحاله أن الأمونيا تم تثبيتها بواسطة المادة العضوية . وفـى الأراضى المعدنيه يحدث معدنه للأمونيا المثبته ويستفيد منها النبات على المدى الطويل .

٢.تطاير الأمونيا Ammonia Volatilization

الأمونيوم الموجودة فى الأرض والناتجه عن إضافة الأسمدة الأمونيوميه أو اليوريا أو الناتجه عن معدنه النيتروجين العضوى (أسمدة عضوية) يمكـن أن تفقد بكميات كبيرة عن طريق تطاير الأمونيا(NH_3). وتطاير الأمونيا يحدث فى المحاليل القاعديه ولذلك فتطاير الأمونيا يحدث بكميات كبـيرة عنـد إضافـه الأسمدة الأمونيوميه أو اليوريا على سطح الأراضى الجيريه أو القاعديه وقـد يصل إلى حوالى 30% .

وعند إضافة أيون الأمونيوم إلى أراضى جيرية يحدث التفاعلين التاليين :

$$(NH_4)_2Y + CaCO_3 \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + CaY \qquad (Y = \text{Various anions})$$

$$(NH_4)_2CO_3 + HOH \rightarrow 2NH_3 \uparrow (gas) + 2HOH + CO_2 \uparrow (gas)$$

ويمكن تلخيص فقد الأمونيا بالتطاير فى الأراضى كما يلى :

- فقد الأمونيا بالتطاير يكون كبيرا فى الأراضى الجيريه .
- فقد الأمونيا بالتطاير يكون كبيرا عند إضافة الأسمدة على سطح التربه .
- فقد الأمونيا بالتطاير يكون كبيرا فى درجات الحرارة المرتفعة .
- فقد الأمونيا بالتطاير يكون كبيرا فى الأراضى ذات السعه التبادليه الكاتيونية المنخفضة .

٣. التأزت (النترته) Nitrification

وهى عملية أكسده الأمونيوم إلى نترات بواسطة أنواع معينه من الكائنات الحيه الدقيقه الموجوده فى التربه وتتم على خطوتين :

(i) أكسدة الأمونيوم إلى نيتريت (NO_2^-) بواسطة الجنس البكتيرى Nitrosomonas.

(ii) أكسدة النيتريت إلى نترات (NO_3^-) بواسطة جنس Nitrobacter .

ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلات كما يلى :

الخطوة الأولى :

$$\xrightarrow{\text{Nitrosomonas}}$$

$$NH_4 + \xrightarrow{[O]} HONH_2 \xrightarrow{-2H} \tfrac{1}{2} HONNOH \xrightarrow{[O]} NO_2^- + H^+ + \text{Energy}$$

Ammonium Hydroxylamine Hyponitrite Nitrite

الخطوة الثانية :

$$NO_2^- \xrightarrow[{[O]}]{Nitrobacter} NO_3^- + Energy$$

وغالبا ما تحدث الخطوة الثانية مباشرة بعد الخطوة الأولى وذلك حتى لايتجمع النيتريت فى التربه والذى يعتبر سام للنبات .

(جـ) مصير النترات Fate of Nitrate

النيتروجين الموجود فى التربه على صورة نترات نتيجة اضافة الأسمدة أو المتكون نتيجه عمليه التأزت قد يحدث له ما يلى :

١. يستخدم بواسطة النباتات والكائنات الحيه الدقيقه فى التربه فى عمليات التمثيل الغذائى assimilations .

٢. يفقد فى مياه الصرف .

٣. يفقد فى صورة غاز عن طريق عمليه عكس التأزت denetrification .

١.التمثيل الغذائى بواسطة النباتات والكائنات الحيه الدقيقه :

كلا من النباتات والكائنات الحيه الدقيقه فى التربه يستخدمان النترات فى عمليات التمثيل الغذائى . وفى بعض الأحوال يمكن للكائنات الحية الدقيقة استهلاك النترات من التربه بصوره أسرع من النباتات مما يكون له أثر سئ على النباتات فى حالة عدم وجود كفايه من النترات فى التربه .

٢.الفقد بالغسيل :

نتيجة لأن أيون النترات يحمل شحنه سالبه فانه لايدمص على غرويات التربه المحمله بشحنه سالبه وبذلك يكون عرضه للفقد بالغسيل بواسطة الماء المستخدم فى الرى أو عند سقوط الأمطار وتتوقف كمية النترات المفقودة فى

مياه الصرف على المناخ والممارسات الزراعيه . وفقد النترات بالغسيل فـــى مياه الصرف قد يؤدى إلى إرتفاع تركيز النترات فى المياه الجوفيه إلى درجــة تكون ضاره بالأنسان والحيوان ولذلك يجب الحد من فقــد النــترات بالغســيل للحفاظ على البيئه من التلوث .

٣.عكس التأزت Denetrification :

يحدث فقد النترات من التربه على الصوره الغازيه نتيجه عمليــه عكــس التأزت denetrification حيث يتم إختزال النترات إلى مركبات غازيه بواســطة أنواع من البكتريا اللاهوائيه إختياريــا Faculative anaerobic Bacteria وفــى عمليه عكس التأزت يختزل النيتروجين خماسى التكافؤ فى النترات تدريجيا إلى نيتروجين أقل فى التكافؤ كما يلى :

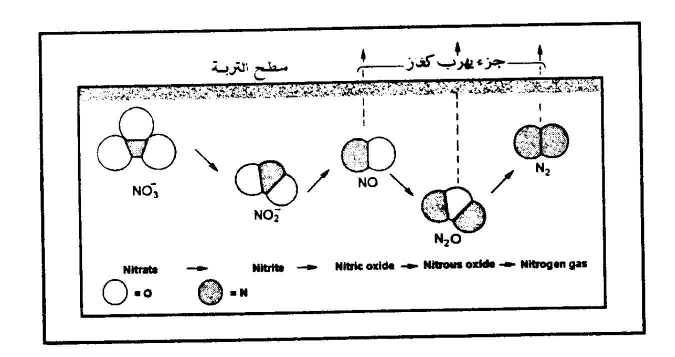
$$2NO_3^- \xrightarrow{-2[O]} 2NO_2^- \xrightarrow{-2[O]} 2NO \xrightarrow{-[O]} N_2O \xrightarrow{-[O]} N_2$$

Nitrate ions (+5)	Nitrite ions (+3)	Nitric oxide (+2)	Nitrous oxide (+1)	Elemental Nitrogen (0)

كل خطوة من خطوات التفاعل السابق تتم فـــى وجــود إنزيــم أخــتزال متخصص علما بأن التفاعل يمكن أن يقف عند أى خطوة من خطوات التفــاعل وينطلق الغاز فى صورة NO أو N_2O أو N_2 إلى الجو (شكل 3-3) .

(د) التثبيت البيولوجى للنيتروجين Biological Nitrogen Fixation

التثبيت البيولوجى للنيتروجين هو عمليه كيموحيويه يحــدث فيــها تحــول عنصر النيتروجــين إلى مركب نيتروجــينى عضــوى بواســطــة عدد مــن الكائنات الحيه الدقيقه مثــل أنــواع عديــدة مــن البكتريــا وبعــض أنــواع الأكتينوميسيتات والبكتريا الخضراء المزرقه Cyanobacteria .



شكل (3-3) : يوضح كيفيه حدوث الإختزال فى عمليه عكس التأزت . البكتريا تأخذ الأكسجين من أيون النترات ويتبقى أيون النيتريت الذى بدوره يفقد أكسجين ويتحول إلى أكسيد النيتريك وهكذا .

وتقدر كمية النيتروجين المثبت على المستوى العالمى بحوالى 175 مليون طن سنويا ولذلك فإنه يطلق على عمليه تثبت النتيروجين بأنها من أهم العمليات الحيويه على الأرض والتى تلى عملية التمثيل الضوئى فى الأهمية (جدول 3-2) .

جدول (3-2) : التثبيت البيولوجى للنيتروجين من مصادر مختلفه .

الأستخدام	المساحه 10^6 ha	النيتروجين المثبت فى العام (10^6 Mg)
أرض منزرعة بالبقوليات	250	35
أرض منزرعة بغير البقوليات	1150	9
أراضى حشائش	3000	45
أراضى غابات	4100	40
أراضى غر منزرعه	4900	10
البحار	36100	36
المجموع	49500	175

ميكانيكية تثبيت النيتروجين mechanism of N fixztion

تتم عمليه تثبيت النيتروجين بوجه عام كما يلى :

١. إختزال غاز النيتروجين إلى أمونيا

$$N_2 + 6H + 6e^- \xrightarrow[\text{Fe, Mo}]{\text{(nitrogenase)}} 2NH_3$$

٢. تتحد الأمونيا مع الأحماض العضويه ويتكون أحماض أمينيه وبروتينات

NH_3 + Organic acids → amino acids → proteins

نظم تثبيت النيتروجين

يتم تثبيت النيتروجين بيولوجيا من خلال النظم التاليه وفى وجود أو عـــدم وجود النباتات كما يلى :

١. نظام تكافلى (تتكون فيه عقد بكتيريه) مع :

أ.النباتات البقوليه legeumes .

ب.النباتات غير البقوليه nonlegumes .

٢. نظام تكافلى لاتتكون فيه عقد بكتيريه .

٣. نظام لا تكافلى .

وعلى الرغم من أن النطام التكافلى مع البقوليات قد حظى بأهتمام الدارسين لفترة كبيرة . إلا أن الدراسات الحديثه أظهرت أهميه النظم الأخرى فى تثبيـت النيتروجين. ولذلك فسوف نناقش باختصار نظم تثبيت النيتروجين .

١. التثبيت التكافلى للنيتروجين

أ. النباتات البقولية Symbiotic Fixation with Legumes

يعتبر نظام المعيشة التكافلى بين البقوليات والبكتريا من جنس Rhizobium هو المصدر الرئيسى لتثبيت النيتروجين فى الأراضى الزراعيه . حيث تقوم البكتريا Rhizobium بغزو الشعيرات الجذرية وتكوين عقد بكتيريه تعمل على تثبيت النيتروجين وإمداد النبات بحاجته من النيتروجين بينما يقوم النبات بإمداد البكتريا بحاجتها من المواد الكربوهيدراتيه والطاقه أى أن المنفعه هنا تبادليه .

تختلف أنواع البكتريا من الجنس Rhizobium والتى تكون العقد الجذرية بأختلاف نوع النبات البقولى . ويوضح الجدول رقم (3-3) أنواع Rhizobium المختلفه المصاحبه للنباتات البقوليه . وفى بعض المناطق التى يتم فيها زراعه البقوليات بانتظام نجد أن أعداد أنواع Rhizobium المتخصصه فى تثبيت النيتروجين غير كافيه ولذلك يجب تلقيح التربه أو تلقيح بذور البقوليات بالعقد البكتيريه المتخصصه .

جدول (3-3): بعض مجاميع النباتات البقوليه وأنواع Rhizobium المصاحبه

المجموعه	نوع Rhizobium	النبات البقولى
البرسيم Clover	R. Trifolii	Trifolium spp. (Clover)
فول الصويا	R. Japonicum	Glycine max (Soybeans)
الفول	R. Phaseoli	Phaseolus vulgaris
البسله	R. Leguminosarum	Pisum (peas)
الترمس	R. Lupini	Lupinus (lupines)

ويتوقف معدل تثبيت النيتروجين على ظروف التربه والمناخ حيث يقل معدل تثبيت النيتروجين بزيادة محتوى التربه من النيتروجين الصالح للنبات أى أن تثبيت النيتروجين يحدث عندما يحتاج النبات إلى النيتروجين ولايمكنه الحصول عليه من التربه.

ب .النباتات غير البقوليه Symbiotic Fixation with nonlegumes

يوجد حوالى 160 نوع من النباتات غير البقوليه يمكنها تكوين عقد جذريـــه وتثبيت النتروجين تكافليا وتتواجد أغلب هذه النباتات فى الغابات والأراضـــــى الغدقه حيث تعمل الأكتينوميسيتات من نـــوع Frankia على غـــزو الشـعيرات الجذرية لهـــذه النباتات وتكـــوين عـــقـــد جذريه بـــهـــا كما يمكن للبكتريـــا من النوع blue green bacteria (Nostoc) من تثبيت النيتروجين تكافـــلـــيا مع بعض أنواع النباتات . ويوضح الجدول رقم (4-3) معدل تثبيـــت النيـــتروجين تكافليا مع النباتات غير البقوليه بالمقارنه مع معدل تثبيت النيتروجين تكافليا مع النباتات البقوليه .

جدول (4-3): مستويات تثبيت النيتروجين فى نظم التثبيت المختلفه .

النبات	الكائن الحى الدقيق	مستوى تثبيت النيتروجين (Kg N/ha per yr)
تكافلى		
١- بقوليات (تكون عقد)		
برسيم Clover	بكترى Rhizobium	100- 50
فول صويا		50-150
ترمس		50-100
فـــول		30-50
٢- غير بقوليه (تكون عقد)		
Alders	أكتينوميسيتات (Frankia)	50-150
Gunnera	بكتريا خضراء مزرقه (Nostoc)	10-20
٣- غير بقوليه (لاتكون عقد)		
Bahia grass	بكتريا (Azotobacter)	5-30
Azollce	بكتريـــا خضـــــراء مزرقـــه (Anabaena)	150-300
لاتكافلى		
	بكتريا Azotobacter	5-20
	Clostridium	5-20
	بكتريا خضراء مزرقه	10-50

٢. تثبيت النيتروجين تكافليا بدون تكوين عقد جذريه

Symbiotic Nitrogen Fixation without Nodules

أظهرت **الدراسات الحديثه** وجود نظام تثبيت النيتروجين فى النباتات غـــير البقوليه بدون **أن يتكون عقد** جذريه ومثال ذلك قيام بعـــض أنـــواع البكتريـــا الخضراء **المزرقه (Anabaena)** بعمل عقد على أوراق الأزولا وتثبيت كميـــات كبيرة من **النيتروجـــين (جدول** رقم 3-4) وكذلك قيـــام البكتريـــا مـــن النـــوع **Azotobater بتثبيت النيتروجين** فى منطقة الجذور Rhizosphere بدون تكويـــن عقد جذريه **مع النباتات غير** البقوليه (الحشـــائش) وهـــذه البكتريـــا تســـتخدم افرازات **جذور النباتات** Root exudates كمصدر للطاقه ويتراوح معدل تثبيـــت النيتروجين **فى منطقة الجذور** بين 5-30 kg N/ha .

٣. تثبيت النيتروجين لاتكافليا

يوجد **فى الأرض والماء أنواع** عديدة من البكتريا التى تعيش معيشة حـــرة ولها القدره **على تثبيت النيتروجين** بدون الأعتماد على النباتات ومن أمثله ذلـــك البكتريا **من جنـــس Azotobacter** و Clostridium وبعـــض أنـــواع البكتريـــا الخضراء **المزرقه . وتتوقف** كمية النيتروجين المثبتة لاتكافليـــا تبعـــا لدرجـــه حموضه **التربه وكميه المادة** العضويه فيها ومحتوى التربه مـــن النيـــتروجين الصالح **للنبات . وبوجه** عام نجد أن كمية النيتروجين المثبت لاتكافليا أقل كثيرا من النتروجين **المثبت تكافليا** مع البقوليات حيث تتراوح بين 3-15 kg N ha/yr **(جدول 3-4)** .

تأثير النيتروجين على الصحه والبيئه

Impact of non health and the enviroment

القلق من خلل دورة النيتروجين يرتكز على حقائق عدة منها :

١. الأخطار البيئيه والصحية المصاحبه لوجود النترات فى المياه العذبه .

٢. زيادة تركيز NO^-_3 , NO^-_2 فى غذاء الانسان والحيوان .

٣. التأثير الضار لنيتروجين التربه والأسمدة النيتروجينيه من ناحية زيادة N_2O فى الهواء الجوى وبالتالى يؤثر على طبقة الأوزون (O_3).

٤. التأثير الضار المحتمل للنيتروجين على البيئه من ناحية زيادة نمو الفطريات والنباتات غير المرغوب فيها فى البحيرات والمجارى المائيه (eutrophication).

جدول (3-4) : التأثير الضار المحتمل للنيتروجين على صحة الانسان والبيئه

التأثير	الأسباب
صحة الانسان	
Methomoglobinemia فى الرضع	زيادة NO^-_3, NO^-_2 فى الماء والغذاء
• السرطان	Nitrosamines من NO_2 والأمينات الثانويه
• أمراض الجهاز التنفسى	نترات بيروكسى أسيل ، نترات الكيل ، NO_3 إيروسولات ، NO_2 ، ابخره HNO_3 فى المناطق الصناعية
صحة الحيوان	
تسمم الحيوانات	زيادة النترات NO^-_3 فى الغذاء والماء
نمو النبات	
نمو متقزم	زيادة مستويات NO_2 فى التربه
نمو خضرى زائد	زيادة النيتروجين الصالح للنبات فى التربه
خواص البيئه	
Eutrophication	وجود النيتروجين العضوى وغير العضوى فى الماء
نقص طبقة الأوزون	أكسيد النيتروز نتيجة النترته وعكس النترته

النترات فى الماء والغذاء

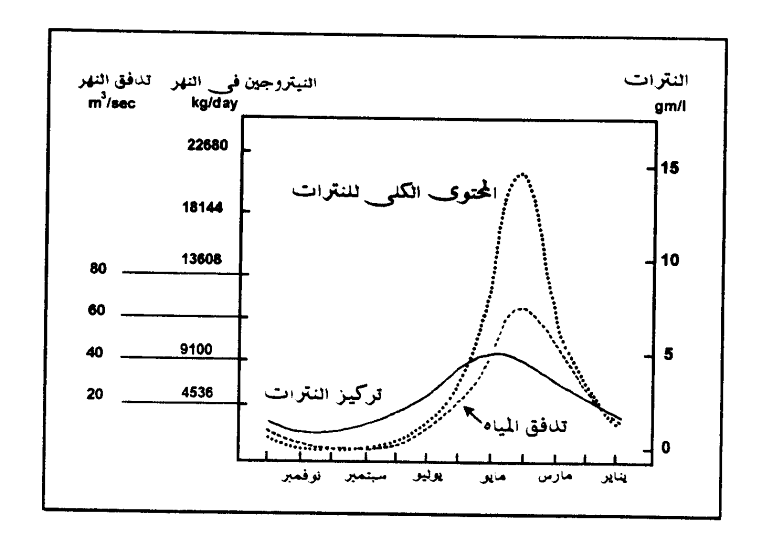
تكمن مشكلة النترات فى الماء والغذاء فى أن استهلاك الماء والغذاء المحتوى على تركيزات عالية من النترات بواسطة الانسان والحيوان يسبب مشاكل صحية أهمها إصابة الأطفال الرضع بمرض methomoglobinemia نتيجة وجود NO_2 ، NO_3 فى مياه الشرب أو الطعام حيث تختزل النترات إلى نتريت فى القناة الهضمية وتتفاعل النتريت عند وصولها للدم مع الهيموجلوبين مكونه مركب methomoglobin الذى يوقف انتقال الاكسجين خلال الدم وهذا المرض يعتبر قاتل بالنسبة للأطفال الرضع . ايضا يسبب وجود النترات بتركيزات عالية فى مياه وغذاء الحيوانات إلى تسمم الحيوانات نتيجة تحول NO^-_3 فى معدة الحيوان إلى NO_2 . ولذلك فإن وزارة الصحة الأمريكيه وضعت حدود للنترات فى مياه الشرب بحيث لا تزيد عن 10 mg/L كما وضعت حدود لتركيز النترات فى الأغذية .

وتعتبر الأراضى الزراعية وخاصة الأراضى التى يتم تسميدها بمعدلات عالية من الأسمدة النيتروجينيه مصدرا من مصادر تلوث المياه الطبيعية بالإضافة إلى المصادر الأخرى مثل مياه الصرف الصحى والصناعى ومخلفات الصناعات الغذائية وغيرها . ويتوقف مدى مساهمة كل مصدر من هذه المصادر على الظروف البيئيه فمساهمة الصرف الصحى فى التلوث يمكن أن تكون كبيرة اذا ما تم التخلص من مخلفات ومياه الصرف الصحى مباشرة فى البحيرات أو المجارى المائيه . ومثال ذلك تلوث مياه خليج سان فرنسيسكوا بالنيتروجين نتيجة التخلص من مخلفات الصرف الصحى فيها .

النترات فى المياه السطحية Nitrates in surface water

أدى النشاط الأنسانى إلى زيادة تركيز NO_3 فى المياه السطحية عن طريق

ازالة النبت الطبيعى وزيادة عدد المواشـــى والتســـميد النيـــتروجينى المكثـــف للأراضى الزراعية . ويتوقف تركيز النترات فى المياه السطحية فى أى مجرى مائى على مصادر النترات التى تصل إليها مثل الأمطار وأيضا علـــى مـــدى امتصاص النباتات للنترات والفقد الغازى للنيتروجين خلال عملية عكس النترته denetrification. يتغير مستوى النترات فى المياه السطحية تبعا لحالة المنـــاخ فيميل إلى الارتفاع فى الربيع ويقل فى الصيف ويكون متوسط فـــى الخريـــف والشتـــاء (شكل 3-4) .

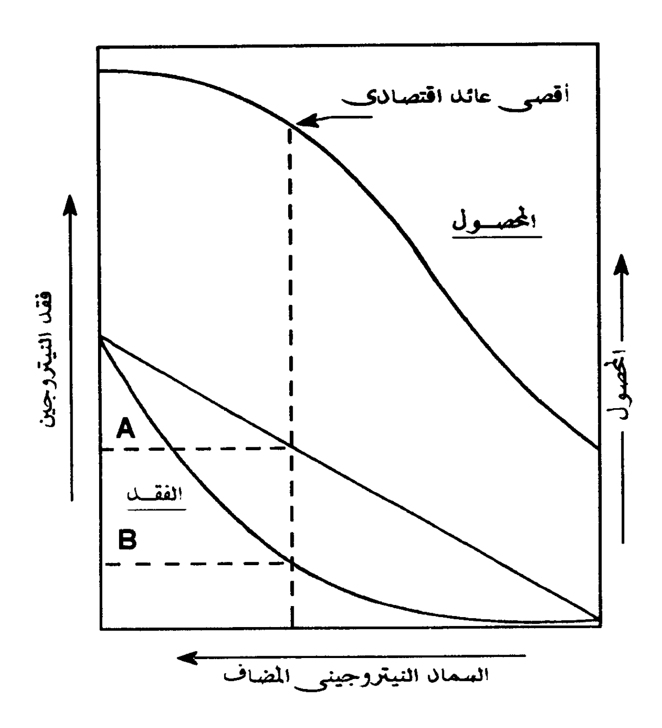


شكل (3-4) : التغيرات الموسميه لتركيز النترات فى الانهار

(Aldrich, S. R., 1980. Nitrogen in relation to food, environment and energy. Illinois Agric Exp. Sta. 61 Urbana pp. 1- 42).

ولقد أظهرت الدراسات زيادة تركيز النترات فى الانهار بزيـــادة اســـتخدام الاسمدة النيتروجينيه لذلك يجب مراقبة تركيز النترات فى الأنهار وذلك للحفاظ

على البيئه . ويوجد علاقة نظرية بين المحصـــول ومعـــدل إضافـــة الســـماد النيتروجينى وتركيز النترات فى مياه الصرف (شكل 3-5) ويعتقد أن محتـــوى مياه الصرف من النترات سوف يتبع خط B بدلا من خط A لذلك فـــإن فقـــد النترات بالغسيل سوف يصبح أقل ما يمكن عند إضافة الســـماد النيـــتروجينى بمعدل يقل عن احتياجات النباتات من النيتروجين وبالتالى فإن التلوث بـــالنترات سوف يكون أقل مايمكن والجدير بالذكر أن الشـــكل (3-5) يفـــترض أن الفقـــد بالغسيل يتوقف فقط على كمية النترات المضافه إلى التربه كسماد .



شكل (3-5) : علاقة نظرية بين المحصول ومعدل إضافة السماد النيتروجينى ومحتوى مياه الصرف من النترات .

النترات فى مياه الآبار Nitrate in wells

يوجد اهتمام كبير فى الأوساط العلمية بمستوى تركيز النترات فى الآبار غير العميقة حيث أكدت كثير من التقارير فى الآونه الأخيرة ارتفاع تركيز النترات إلى أكثر من عشرة أضعاف التركيز المسموح به فى مياه الشرب (10 mg/l) . والجدول رقم (3-5) يوضح تركيز النترات NO_3 فى الآبار الموجوده فى بعض الولايات بأمريكا .

جدول (3-5) : تركيز النترات فى آبار المناطق الريفية فى بعض الولايات بأمريكا (مجم/لتر)

الولايه	نوع البئر	عدد العينات	% العينات فى حدود تركيز			
			0-10	11-20	21-50	> 50
كاليفورنيا						
	• للشرب	168	69	13	12	6
	• للشرب والزراعة	67	55	13	16	16
	• للزراعة	306	75	10	11	4
أيـــوا						
	• غير عميقة	454	66	11	14	9
	• عميقة	647	95	2.5	1.6	0.4
نبراسكا						
	• بمزرعه	275	80	–	20	–

A. R. Aldrich, 1980. Nitrogen in relation to food, Environment and energy. Illinois Agric Exp. Sta. Special publ 61, Urbana pp 605 - 649).

وبوجه عام فإن تركيز النترات يكون عالى فى الآبار غير العميقة . ولقد وجد أن الآبار غير العميقة التى تحتوى على تركيزات عالية من النترات تقع بالقرب من مصادر تحتوى نسب عالية من النترات مثل أماكن تربية الحيوان . إنشاءات تجمع مخلفات الصرف الصحى وتعتبر مياه الصرف الصحى

المتسربه من جميع مخلفات الصرف الصحى أحد وأهم المصـــــادر الرئيســية لتلوث مياه الآبار غير العميقة بالنترات . وكما سبق ذكره فإن زيــادة تركــيز النترات فى مياه الشرب ينتج عنها مشاكل صحيـــة للأنســان مثــل مــرض methomoglobinemia الذى يصيب الرضع كما أنه يسبب تسمم الحيوانات .

النترات فى المحاصيل الغذائية

تحتوى بعض محاصيل الخضر مثل الخس والسبانخ واللفــت والقرنبيـط والبنجر على تركيزات عالية من النترات فقد تصل فى بعض الأحيـــان إلــى 3000 ug/g ويختلف محتوى الخضروات من النترات بأختلاف الصنف ومرحلة النمو والظروف البيئيه . والعوامل التى تؤدى إلى تجمع النترات فــى بعــض أصناف الخضر تشمل :

١. ارتفاع تركيز النترات فى الأراضى نتيجة التسميد بمعدلات عاليــة مــن الأسمدة النيتروجينيه .
٢. انخفاض شدة الضوء خلال مرحلة النضج .
٣. انخفاض رطوبة التربه .
٤. نقص العناصر فى النبات

التأثير الضار لتلوث التربه بالنيتروجين على البيئه

تلوث التربه بالنيتروجين يمكن أن يكون له تأثير ضار على البيئه مثل :

١. زيادة تركيز النيتروجين فى البحيرات eutrophication .
٢. نقص الأوزون (O_3) فى طبقة الستراتوسفير Stratosphere .
٣. تسمم النباتات بالـ NO_2
٤. التدهور البيئى نتيجة الأمطار الحمضية .

١. العلاقة بين نقص الأوزون فى طبقة الستراتوسفير والأسمدة النيتروجينيه المستخدمه

يعمل الأوزون (O_3) فى طبقات الجو العليا (Stratosphere) حيث يعمل كدرع واقى للكرة الأرضية ضد الاشعاعات فوق البنفسجية الضاره . وتتواجد طبقة الأوزون على شكل حزمه عرضها 16.1 كيلو متر وتقع على مسافة 16.1 كيلو متر من الأرض وتمتد حتى 33 كم وهذه الطبقة تقوم بإدمصاص 99% من الأشعة فوق البنفسجية الخطرة (طول الموجه 300 nm >) .

يتكون الأوزون فى طبقة الستراتوسفير وأى نقص فى الكمية الموجوده منه (على الرغم من سمك طبقة الأوزون 16.1 km) قد يسبب العديد من المشاكل للإنسان والحيوان والنبات . فتبعا لتقرير هيئة البحوث القومية الأمريكية (NAS) فإن كل 1% نقص فى مستوى تركيز O_3 فى طبقة الستراتوسفير قد يؤدى إلى زيادة 2% فى معدلات الإصابه بسرطان الجلد كنتيجة للتعرض للأشعة فوق البنفسجية . وقد ذكر التقرير ايضا أن نقص مستوى الأوزون يمكن أن يؤدى إلى تغير نظام توزيع الحرارة والأمطار فى الكون ويوضح الجدول (3-6) تأثير الملاحة الجويه والكلوروفلوركربون (Spray can) والأسمدة النيتروجينيه على طبقة الأوزون تبعا لتقرير 'هيئة البحوث الأمريكيه .

جدول (3-6) : التأثير المتوقع للملاحه الجويه والكلورفلوروكربون والأسمدة النيتروجينه على نقص طبقة الأوزون .

الميكانيكية	عدد السنوات	النقص فى طبقة الأوزون	
		عند الأستخدام بالمعدل الحالى %	عند الأستخدام بالمعدل المستقبلى %
الملاحه الجويه	سنوات	< 0.1	6.5
كلوروفلوروكربون	عشرات السنين	14	Large
الأسمدة النيتروجينيه	عشرات السنين – قرون	1.5	3.5

(a) كمية الأسمدة النيتروجينيه المتوقع استخدامها عام 2100 = 200×10^9 kg/Yr .

National Res. Council (NRC).(1978). Nitrates. An Environmental assessment, Washington DC.

ويلاحظ من الجدول أن الأسمدة النيتروجينيه يمكن أن تتسبب فى نقص الأوزون فى طبقة الستراتوسفير بنسب تتراوح بين 1.5 - 3.5 % حتى عام 2100 فى فترة تتراوح من عشرات السنين إلى قرون ويرجع طول المدة إلى طول فترة بقاء السماد النيتروجينى فى التربه أو الماء وذلك بعكس الفلوروكلوروكربون الذى يلوث مباشرة الهواء الجوى ويمكن أن يصل إلى طبقة الاستراتوسفير فى حدود عشرات السنين .

وتوصل تقرير NRC إلى النتيجة التالية بالنسبة للنيتروجين "القيمة الحالية التى يتحصل عليها المجتمع الدولى من الأنشطة التى تساهم فى تثبيت النيتروجين قد تكون أكبر من أى قرار يهدف إلى منعها فى سبيل خفض النقص المتوقع فى طبقة الأوزون"

"The current value to society of those activities that contribute to global N fixation exceeds the potential cost of any moderate ….. postponed action to reduce the threat of future ozone depletion of N_2O".

ونحن فى انتظار الأبحاث الجاريه أو نتائجها التى ستكون الفيصل فى هذا الموضوع .

٢. زيادة العناصر الغذائية فى المجارى المائيه والبحيرات Eutrophication

تعرف Eutrophication بأنها عملية زيادة تركيز العناصر الغذائية فى مياه البحيرات والمسطحات المائية لدرجة تؤدى إلى زيادة نمو النباتات المائية فيها بما فى ذلك الطحالب .

وأحد أسباب eutrophication يمكن أن يكون مياه الصرف الزراعى المحتويه على نترات وهذا الإدعاء لا يتفق عليه جميع العلماء . فيعتقد بعض البحاث أن العامل المحدد لنمو النباتات المائيه هو عنصر الفوسفور وليس

النيتروجين وذلك لأن النيتروجين المثبت بواسطة الطحالب بالإضافة إلى النيتروجين الموجود فى الأمطار قد يكون كافى لإمداد النباتات والطحالب من احتياجاتها النيتروجينيه .

ويعتبر النمو الزائد من الطحالب والنباتات فى المسطحات المائيه غير مرغوب فيه للآتى :

- إكتساب مياه الشرب مذاق وروائح غير مرغوب فيها .
- ارتفاع تكلفة تنقية مياه الشرب .
- الحد من استخدام المسطحات المائيه فى أغراض الاستجمام .
- موت الأسماك نتيجة لاستهلاك الأكسجين الموجود فى المسطحات المائيه بواسطة الكائنات الحية الدقيقة أثناء تحلل أنسجة الطحالب الميته .
- إعاقة الملاحة بواسطة القوارب الصغيرة نتيجة النمو الغزير والمتشابك للنباتات .

٣. تكون نيتروز أمين Formation of Nitrosamines

خطورة مركبات نيتروز آمين كمواد سامه فى بعض مواد الغذائية لاقت كثير من الاهتمام مؤخرا حيث أن هذه المواد تتكون نتيجة تفاعل NO_2 مع amines وتعتبر مسببه للسرطان وسامه عند تواجدها بتركيزات منخفضة جدا كما أنها تؤدى أحيانا إلى وفاة الأجنه .

وتفاعل الأمينات الأليفاتيه والعطريه الثانويه مع NO_2 يتم كما فى التفاعل التالى :

$$R_2N{-}H + NaNO_2 + HX \rightarrow R_2N{-}N{=}O + NaX + H_2O$$

Secondary amine Nitrite acid Nitrosamine

وكما تم ذكره سابقا فى methomoglobinemia فإن النترات لا تعتبر مشكلة إلا عند تحولها إلى نيتريت وهذا يمكن حدوثه فى الخضروات والأغذية ســابقة التجهيز التى يتم تخزينها تحت ظروف سيئة تسمح بنمو الميكروبات .

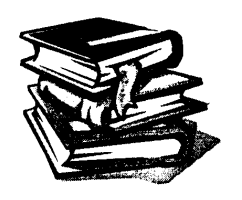
ايضا يمكن أن يتكون نيتروز أمين فى التربه من نواتج تحلــل المبيــدات الحشرية التى هى عبارة عن أمينات ثانوية أو نواتج تحلل الأسمدة العضويــه والحمأه ــ مسببة أخطارا صحية للإنسان والحيوان . ويكمن الخطر الحقيقــى عند تكون نيتروز آمين فى التربه فى إمتصاصه بواسطة النباتــات ودخولــه السلسلة الغذائية مؤديا إلى أخطار صحية للإنسان والحيوان عند تنــاول هــذه النباتات كما أن النيتروز آمين يمكن أن ينتقل إلى المياه عن طريق الغسيل .

٤ . المطر الحمضى Acid Rain

المطر الحمضى هو ناتج أكسدة الغازات المحمله بــالنيتروجين والكــبريت وذوبان نواتج الأكسدة فى بخار الماء ليتكون حمــض النيــتريك والكــبريتيك ويصبح pH المطر أقل من 5.7 وسقوط هذه الأمطار على التربه يؤدى إلــى خفض حموضة التربه وزيادة تركيز عنصر Al السام للنباتات وتعــانى دول أوروبا وشرق كندا ــ شمال شرق الولايات المتحده من هذه المشكلة .

ويمكن للمطر الحمضى أن يخفض pH البحيرات كما حــدث فــى شــرق أمريكا الشمالية ودول إسكندنافيا وأدى ذلك إلى ارتفاع تركيز Al الذائب فــى هذه البحيرات مما تسبب فى موت النباتــات والأســماك وأصبحــت بعــض البحيرات خالية من مظاهر الحياة .

ومخاطر المطر الحمضى عديدة وتشمل خلل فى الدورة البيوجيوكيميائيــه للعناصر وتحلل المادة العضويه والتأثير الضار على النباتات وخفض خصوبــة التربه والتأثير الضار على الأسماك والفقاريات فى البحيرات .



المراجــــع

Alloway, B.(1990). Heavy Metals in Soils. Halsted Press, New York.

Brady, N.C. (1990). The Nature and Properties of soils. Macmillan Publishing Company, New York.

Brown, K.W., T.C. Thomas, and R.L. Duble (1982). Nitrogen source effect on nitrate and ammonium leaching and runoff lasses from greens. Agron. J. 74 : 947-950.

Bruulsema, T.W. and B. R. Christie (1987). Nitrogen contribution to succeeding corn from Alfalfa and Red clover. Agrm. J. 67 : 96-100.

Campell, C.A., G.P. Lanfond, R.b. Zentrer, and Y.W. Jame. (1994). Nitrate leaching in a Udic Haploboroll as influenced by fertilization and legumes. J. Environ. Qual. 23 : 195-201.

Davies, B.E., ed. (1980). Applied Soil Trace Elements. New York : Wiley.

Green, R.E. 1974. Pesticide-Clay water interaction. In W.D. Guenzi (ed.), Pesticides in Soil and Water, pp. 133-202.

Hays, M. H. B. ad U. Mingelgrin. 1991. Interactions between small organic chemicals and soil colloidal constituents. In Bolt et al. (eds), Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface pp. 323-4067.

Huheey, J.E. (1972). Inorganic Chemistry. New York: Harper & Row.

Kabata-Pendias, A. and Pendias H. 1984, 2nd ed. 1992. Trace Elements in Soils and Plants Boca Raton, Fl.: CRC Press.

Kelner, D. J., J.K. Vessey, and M.H. Entz. (1997). The nitrogen dynamics of 1-, 2-, and 3- year stands of alfalfa in a cropping system. Agric Ecosyst. Environ. 64 : 1-10.

Lyon, T.L. and J.A. Bizzell. (1973). Nitrogen accumulation in soil as influenced by the cropping system. Agron. J. 25 : 266-272.

Mc Bride, M. B. (1994). Environmental chemistry of soils. Oxford Univ. Press. New York.

Mc Bride, M.B. (1994). Environmental chemistry of soils. Oxford Univ. Press.

McGeehan, S.L. and Naylor D.Y. (1992). In Agronomy Abstracts. Madison, Wis.: Soil Science Society of America. p. 242.

Millot, G. (1970). Geology of Clays. New York: Springer- Verlag.

Sawhney, B. L. and K. Brown (eds). 1989. Reactions and movement of Organic Chemicals in Soils. Special publication ≠ 22. Madison, Wis : Soil Sci. Society of America.

Schmit, M.A., C.C. Sheaffer, and G.W. Randell. (1994). Manure and fertilizer effects on alfalfa plant nitrogen and soil nitrogen. J. Prod. Agric. 7 : 104-107.

Smith, S.J. A.M. Sharpley. (1990). Soil Nitrogen mineralization in the presence of incorporated crop residues. Agron. J. 82 : 112-116.

Swift, R.S. and McLaren R.G. (1991). Micronutrient adsorption by soil and soil colloids. In G.H. Bolt, M.F. DeBoodt, M.H.B. Hayes, and M.B. McBride (eds.) Interaction at the Soil Colloid-Soil Solution Interface. Dordrecht, Netherlands: Kluwer, pp. 257-292.

Theng, B. K. G. 1974. The chemistry of clay–organic reactions. London : Adam Hilger.

Westall, J.C. 1987. Adsorption mechanisms in aquatic surface

chemistry In W. Stumm (ed.),Aquatic Surface Chemistry New York . Wiley, pp. 3-32.

الخطيب ، السيد أحمد (١٩٩٨) . أساسيات علم الأراضى . منشأة المعارف ـــ الأســـكندرية ـــ جمهورية مصر العربية .

الخطيب ،السيد أحمد (١٩٩٨). الكيمياء البيئيه للأراضى . منشأة المعارف بالإســـكندرية ـــ جمهورية مصر العربية .